

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Avaliação do comportamento termoanalítico e
oxidativo do biodiesel de mamona

Mirna Ferreira de Farias

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, dezembro de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TERMOANALÍTICO E
OXIDATIVO DO BIODIESEL DE MAMONA**

MIRNA FERREIRA DE FARIAS

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CENTRO
DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, COMO
REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE MESTRE EM QUÍMICA.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior

CO-ORIENTADOR: Profa. Dra. Marta Maria da Conceição

NATAL/RN
DEZEMBRO/2006

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Farias, Mirna Ferreira de.

Avaliação do comportamento termoanalítico e oxidativo do biodiesel de mamona / Mirna Ferreira de Farias. – Natal, 2006.

83 f. : il.

Orientador: Valter José Fernandes Júnior.

Co-orientador: Marta Maria da Conceição.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Biodiesel – Comportamento termoanalítico – Dissertação. 2. Biodiesel – Comportamento oxidativo - Dissertação. 3. Óleo de mamona – Dissertação. 4. Transesterificação – Dissertação. 5. Cinética. – Dissertação. I. Fernandes Júnior, Valter José. II. Conceição, Marta Maria da. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU 665.75


MIRNA FERREIRA DE FARIAS

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TERMOANALÍTICO E OXIDATIVO DO
BIODIESEL DE MAMONA**


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 18/12/2006

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza – UFPB



Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo – UFRN



Profa. Dra. Marta Maria da Conceição – UFRN (co-orientadora)



Prof. Dr. Valter José Fernandes Junior – UFRN (orientador)

Dedico este trabalho ao meu amor, amigo
e companheiro Helder.

Agradeço pelo carinho incondicional, pela
atenção e por nunca deixar que eu enfraqueça
nos momentos difíceis.

Agradeço:

À força maior regente e provedora de todas as situações e oportunidades que me foram concedidas até aqui e as que ainda terei.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior e Profa. Dra. Marta Maria da Conceição, pelo enorme apoio despendido, pela ajuda, orientação e estímulo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais por tudo que sou hoje e principalmente pelo caráter e boa educação que me foram ensinados. Devo as minhas vitórias e conquistas a vocês. Sintam-se muito amados e tenham a minha eterna gratidão!

Aos meus irmãos e toda a minha família. Agradeço o incentivo constante e obrigada pelos belos momentos e alegrias vividas. (Entenda-se família como a de Santa Cruz e a de Caicó!)

Aos colegas do Laboratório de Meio de Ambiente do Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS pelo apoio.

A todos do Laboratório de Catálise e Petroquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, principalmente a amiga Joana pela ajuda.

Aos professores e funcionários do departamento de Química e do Programa da Pós – Graduação em Química.

A todos os meus amigos, amigas e colegas de faculdade que sempre me incentivaram e deram força.

Sempre que surja oportunidade, faze o bem, por mais insignificante que te pareça. Gera o momento de ser útil e aproveita-o.

Não aguardes pelas realizações retumbantes, nem te detenhas esperando as horas de glorificação.

Para quem está honestamente interessado na reforma íntima, cada instante lhe faculta conquistas que investe no futuro, lapidando-se e melhorando-se sem cansaço.

Divaldo Pereira Franco
Ditado pelo Espírito Joanna de Ângelis

SUMÁRIO

Lista de tabelas.....	i
Lista de figuras.....	ii
Lista de abreviaturas.....	iv
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
	Pg
1.0 Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.1.1 Objetivo geral.....	4
1.1.2 Objetivos específicos.....	4
2.0 Considerações teóricas.....	6
2.1 Mamona.....	6
2.2 Biodiesel.....	8
2.3 Processo de produção do biodiesel.....	11
2.4 Análise Térmica.....	13
2.4.1 Definição e Técnicas Termoanalíticas.....	13
2.4.2 Conformação dos instrumentos.....	15
2.4.3 Termogravimetria.....	15
2.4.4 Termogravimetria Derivada (DTG).....	16
2.4.5 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	17
2.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	17
2.5 Propriedades Reológicas.....	19
2.6 Modelos cinéticos.....	19

2.6.1 Modelo cinético proposto por Vyazovkin.....	21
3.0 Procedimento Experimental.....	24
3.1 Preparação do biodiesel.....	24
3.1.1 Reação de transesterificação.....	24
3.1.2 Mistura biodiesel + diesel fóssil.....	25
3.2 Técnicas de caracterização.....	25
3.2.1 Análises físico-químicas do óleo de mamona.....	25
3.2.1.1 Teor de umidade.....	25
3.2.1.2 Índice de acidez.....	26
3.2.1.3 Ácidos graxos livres.....	26
3.2.1.4 Índice de saponificação.....	27
3.2.2 Análises físico-químicas do biodiesel e das misturas.....	28
3.2.2.1 Densidade.....	28
3.2.2.2 Índice de cetano.....	28
3.2.2.3 Ponto de fulgor.....	28
3.2.2.4 Destilação.....	29
3.2.2.5 Enxofre.....	29
3.2.2.6 Glicerina livre.....	30
3.2.2.7 Glicerina total.....	31
3.2.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	31
3.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN – ¹ H).....	31
3.2.5 Cromatografia em fase gasosa.....	32
3.2.6 Estudo térmico.....	33
3.2.7 Degradação térmica e oxidativa.....	33
3.2.8 Estudo reológico.....	34

3.2.9 Estudo cinético.....	34
4.0 Resultados e Discussões.....	35
4.1 Caracterização físico-química.....	35
4.1.1 Caracterização do óleo de mamona.....	35
4.2 Obtenção do biodiesel através da rota metálica.....	36
4.2.1 Caracterização do biodiesel de óleo de mamona.....	39
4.2.2 Caracterização das misturas biodiesel + diesel fóssil.....	40
4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	41
4.4 Cromatografia em fase gasosa.....	43
4.5 Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN – ¹H).....	44
4.6 Comportamento Térmico e Oxidativo.....	46
4.7 Degradação térmica e oxidativa.....	52
4.8 Estudo reológico.....	56
4.9 Estudo cinético pelo Método de Vyazovkin.....	62
5.0 Conclusões.....	63
6.0 Referências.....	65

LISTA DE TABELAS

	Pg
Tabela 2.1: Comparativo de área, produtividade e produção.....	7
Tabela 2.2: Produção, importação, exportação e consumo de alguns combustíveis no Brasil.....	9
Tabela 2.3: Características de algumas culturas oleaginosas com potencial energético.....	10
Tabela 2.4: Principais Técnicas da Análise Térmica.....	14
Tabela 4.1: Parâmetros físico-químicos do óleo de mamona.....	35
Tabela 4.2: Caracterização do biodiesel do óleo de mamona.....	39
Tabela 4.3: Caracterização das misturas biodiesel/diesel mineral.....	40
Tabela 4.4: Composição de ácidos graxos do óleo de mamona.....	45
Tabela 4.5: Percentual de ésteres no biodiesel de mamona.....	45
Tabela 4.6: Teor de impurezas no biodiesel.....	46
Tabela 4.7: Etapas de decomposição térmica do biodiesel degradado a 150°C.....	53
Tabela 4.8: Etapas de decomposição térmica do biodiesel degradado a 210°C.....	54
Tabela 4.9: Transições entálpicas do biodiesel degradado a 150 °C.....	55
Tabela 4.10: Transições entálpicas do biodiesel degradado a 210 °C.....	55
Tabela 4.11: Energias de ativação do biodiesel, diesel e misturas com o diesel mineral.....	62

LISTA DE FIGURAS

	Pg
Figura 1.1: Diagrama esquemático dos processos de conversão energética em biomassa.....	2
Figura 2.1: Transesterificação de triglicerídeos.....	11
Figura 2.2: Três reações consecutivas e reversíveis, onde R ₁ , R ₂ e R ₃ representam grupos alquílicos.....	12
Figura 2.3: Curvas representativas da Análise Térmica.....	14
Figura 2.4: Diagrama esquemático de uma termobalança.....	16
Figura 2.5: DSC com fluxo de calor e DSC com compensação de potência.....	18
Figura 3.1: Fluxograma da produção do biodiesel.....	24
Figura 3.2: Sistema utilizado no processo de degradação do biodiesel de mamona.....	33
Figura 4.1: Processo de agitação do metóxido de sódio com o óleo de mamona.....	36
Figura 4.2: Separação das fases.....	37
Figura 4.3: Lavagem do biodiesel.....	38
Figura 4.4: Biodiesel puro.....	39
Figura 4.5: Espectro infravermelho do biodiesel de mamona.....	42
Figura 4.6: Espectro infravermelho do óleo diesel.....	42
Figura 4.7: Espectro de RMN – ¹ H do biodiesel de mamona.....	44
Figura 4.8: Curvas TG/DTG do óleo de mamona em atmosfera de nitrogênio.....	47
Figura 4.9: Curvas TG/DTG do óleo de mamona em atmosfera de ar.....	47
Figura 4.10: Curvas TG/DTG do biodiesel de mamona em atmosfera de nitrogênio.....	48

Figura 4.11: Curvas TG/DTG do biodiesel de mamona em atmosfera de ar.....	49
Figura 4.12: Curva DSC do óleo de mamona em atmosfera de nitrogênio.....	49
Figura 4.13: Curva DSC do óleo de mamona em atmosfera de ar.....	50
Figura 4.14: Curva DSC do biodiesel de mamona em atmosfera de nitrogênio.....	51
Figura 4.15: Curva DSC do biodiesel de mamona em atmosfera de ar.....	51
Figura 4.16: Curvas TG do biodiesel de mamona degradado a 150°C.....	52
Figura 4.17: Curvas TG do biodiesel de mamona degradado a 210°C.....	53
Figura 4.18: Comportamento reológico do óleo de mamona, biodiesel e diesel.....	57
Figura 4.19: Viscosidade versus taxa de cisalhamento do óleo de mamona, biodiesel e diesel.....	58
Figura 4.20: Comportamento reológico das misturas biodiesel/diesel.....	59
Figura 4.21: Viscosidade versus taxa de cisalhamento das misturas biodiesel/ diesel.....	59
Figura 4.22: Comportamento reológico do biodiesel degradado a 150°C.....	60
Figura 4.23: Comportamento reológico do biodiesel degradado a 210 °C.....	61

LISTA DE ABREVIações

B2 – 2% de biodiesel e 98% de diesel mineral

B5 – 5% de biodiesel e 95% de diesel mineral

B10 – 10% de biodiesel e 90% de diesel mineral

B15 – 15% de biodiesel e 85% de diesel mineral

B20 – 20% de biodiesel e 80% de diesel mineral

B25 – 25% de biodiesel e 75% de diesel mineral

B100 – biodiesel puro

cm³ – centímetro cúbico

m³ – metro cúbico

μL – microlitro (10⁻⁶ litros)

mL – mililitro (10⁻³ litros)

%v/v – porcentagem de volume/volume

mg – miligrama (10⁻³ gramas)

g – grama

NaOH – hidróxido de sódio

KOH – hidróxido de potássio

KBr – brometo de potássio

ASTM – American Society of Testing and Materials

AOCS – American Oil Chemists Society

ABNT – Agência Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria Derivada

DTA – Análise Térmica Diferencial

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

TMA – Análise Termomecânica

DMA – Análise dinâmico mecânica

α - fração decomposta

$f(\alpha)$ – função que representa o modelo da reação

k – constante de velocidade

t – tempo

T – temperatura

E – energia de ativação

A – fator pré – exponencial

R – constante dos gases

$k(T)$ – coeficiente de velocidade da conversão

ϕ - taxa de aquecimento

GC-FID – cromatografia à gás com detecção por ionização de chama

RMN-¹H – ressonância magnética nuclear de prótons

RF – radiofrequência

IV – infravermelho

τ - tensão de cisalhamento

σ - tensão de cisalhamento

γ - taxa de cisalhamento

η - viscosidade

m - índice de escoamento adimensional

TÍTULO: Avaliação do comportamento termoanalítico e oxidativo do biodiesel de mamona

AUTOR: Mirna Ferreira de Farias

ORIENTADORES: Prof. Dr. Valter José Fernandes Junior

Profa. Dra. Marta Maria da Conceição

PALAVRAS-CHAVES: Biodiesel, óleo de mamona, transesterificação, cinética

Neste trabalho o biodiesel foi obtido através da reação de transesterificação usando o óleo de mamona como fonte de triglicerídeos e utilizando a rota metílica para obtenção dos ésteres. Para a caracterização do biodiesel e das suas misturas com o diesel mineral foram utilizados parâmetros físico – químicos e várias técnicas analíticas, como: cromatografia em fase gasosa (CG), ressonância magnética nuclear de prótons (RMN – ^1H), espectrofotometria na região do infravermelho (IV) e análise térmica. A cromatografia confirmou a reação completa dos ésteres em biodiesel apresentando uma conversão de 97,08%. O RMN – ^1H apresentou o singlete em 3,6 ppm correspondente aos hidrogênios do grupo éster $\text{RCOO}-\text{CH}_3$. Já o infravermelho apresentou uma banda forte em 1741 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ do éster e uma banda média a 1175 cm^{-1} referente a deformação $\text{C}-\text{O}$. Com os dados de análise térmica foi possível observar a estabilidade térmica e oxidativa das amostras variando as atmosferas de ar sintético e nitrogênio, onde foram verificadas etapas da decomposição térmica que foram atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triacilglicerídeos. A degradação térmica das amostras foi realizada a 150 e 210°C por 1, 12, 24 e 48 horas e foi observado mudança no perfil termogravimétrico, pois ocorreu um aumento no número de etapas da decomposição térmica indicando compostos intermediários característicos de polimerização, sendo este fato também confirmado através do estudo reológico que apresentou aumento brusco de viscosidade. O estudo cinético realizado mostrou que a energia de ativação tem a seguinte ordem: biodiesel do óleo de mamona > diesel > misturas biodiesel/diesel mineral.

TITLE: Evaluation of the thermoanalytic and oxidative behavior of the castor biodiesel

AUTHOR: Mirna Ferreira de Farias

ADVISORS: Prof. Dr Valter José Fernandes Junior

Profa. Dra Marta Maria da Conceição

KEY WORDS: Biodiesel, castor oil, transesterification and kinetic.

In this work biodiesel was gotten through the transesterification reaction using the oil of castor as source of triglycerides and using the methylic route for obtaining of esters. For the characterization of biodiesel and its mixtures with mineral diesel oil, physical – chemical parameters and several analytical techniques had been used, as well as: gas chromatography (GC), nuclear magnetic resonance of proton (^1H – NMR), infrared spectroscopy (IR) and thermal analysis. The chromatography confirmed the complete reaction of esters in biodiesel presenting a 97,08% conversion. The ^1H - NMR presented singlet in 3,6 ppm corresponding to the hydrogen of the group ester $\text{RCOO} - \text{CH}_3$. The infrared presented a strong band in 1741 cm^{-1} referring to stretching $\text{C}=\text{O}$ of ester and an average band in 1175 cm^{-1} referring $\text{C}-\text{O}$ deformation. With the data of thermal analysis it was possible to observe the thermal and oxidative stability of the samples changing the atmospheres of synthetic air and nitrogen, where stages of the thermal decomposition had been verified and had been attributed to the volatilization and/or decomposition of the triacylglycerides. The thermal degradation of the samples was carried through 150 and 210°C during 1, 12, 24 and 48 hours and was observed change in the thermogravimetric profile, therefore an increase in the number of stages of the thermal decomposition also occurred indicating characteristic intermediate composites of polymerization, being this confirmed through the rheological study that presented brusque increase of viscosity. The kinetic study showed that the activation energy has the following order: biodiesel > mineral diesel oil > mixtures biodiesel/diesel.

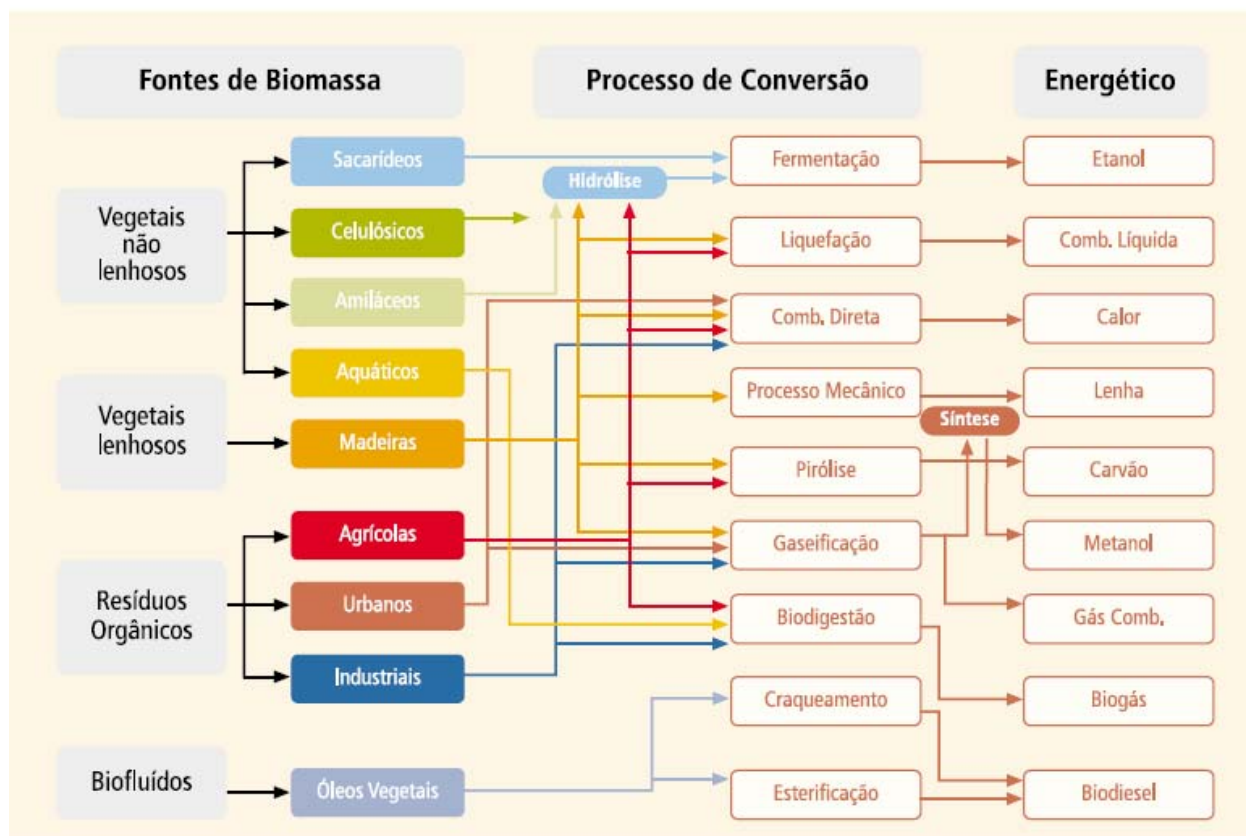
1.0 Introdução

Do ponto de vista energético biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar. A energia solar é convertida em energia química, através da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos. Estas reações utilizam o dióxido de carbono do ar e o transformam em substâncias orgânicas segundo a seguinte reação:



A biomassa pode ser classificada segundo sua origem como: a) biomassa natural: são aquelas produzidas pela natureza sem a intervenção humana, por exemplo, as árvores das florestas; b) biomassa residual: são geradas por qualquer tipo de atividade humana, principalmente nos processos produtivos dos setores agrícolas, florestal, assim como as produzidas nos núcleos urbanos; c) biomassa produzida em plantações energéticas: os cultivos energéticos são realizados com a finalidade de produzir biomassa capaz de ser transformada em combustível.

O aproveitamento da biomassa pode ser realizado por meio da combustão direta (com ou sem processos físicos de secagem, classificação, compressão, quebra, etc.), de processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação e transesterificação) ou de processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação). A Figura 1.1 apresenta os principais processos de conversão da biomassa em energéticos.



Fonte: BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL - BEN. Brasília: MME, 1982. (adaptado)

As principais tecnologias de aproveitamento energético da biomassa estão descritas a seguir:

i) Combustão direta: transformação da energia química dos combustíveis em calor por meio das reações dos elementos constituintes com o oxigênio fornecido. Para fins energéticos, a combustão direta ocorre essencialmente em fogões (cozimento de alimentos), fornos (metalurgia, por exemplo) e caldeiras (geração de vapor).

ii) Gaseificação: processo de conversão de combustíveis sólidos em gasosos, por meio de reações termoquímicas, envolvendo vapor quente e ar, ou oxigênio, em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão).

iii) Pirólise: é o mais simples e mais antigo processo de conversão de um combustível em outro de melhor qualidade e conteúdo energético. O processo consiste em aquecer o material original (normalmente entre 300°C e 500°C), na

“quase-ausência” de ar, até que o material volátil seja retirado. O principal produto final tem uma densidade energética duas vezes maior que aquela do material de origem e queima em temperaturas muito mais elevadas.

iv) Digestão anaeróbia: assim como a pirólise, ocorre na ausência de ar, mas, nesse caso, o processo consiste na decomposição do material pela ação de bactérias. Trata-se de um processo simples, que ocorre naturalmente com quase todos os compostos orgânicos. O tratamento e o aproveitamento energético de dejetos orgânicos (esterco animal, resíduos industriais, etc.) podem ser feitos pela digestão anaeróbia em biodigestores, onde o processo é favorecido pela umidade e aquecimento. O aquecimento é provocado pela própria ação das bactérias, mas, em regiões ou épocas de frio, pode ser necessário calor adicional, visto que a temperatura deve ser de pelo menos 35°C. Em termos energéticos, o produto final é o biogás, composto essencialmente por metano (50 a 75%) e dióxido de carbono.

v) Fermentação: processo biológico anaeróbio em que os açúcares de plantas como a batata, o milho, a beterraba e, principalmente, a cana de açúcar são convertidos em álcool, por meio da ação de microrganismos (usualmente leveduras). Em termos energéticos, o produto final, o álcool, é composto por etanol e, em menor proporção, metanol, e pode ser usado como combustível (puro ou adicionado à gasolina) em motores de combustão interna.

vi) Transesterificação: processo químico que consiste na reação de óleos vegetais por meio de um produto intermediário, oriundo da reação entre álcoois e uma base. Os produtos destas reações são a glicerina e o biodiesel (mistura de ésteres).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo obter, caracterizar e avaliar o comportamento térmico, oxidativo e cinético do biodiesel de mamona.

1.1.2 Objetivos específicos

- Obter o biodiesel de óleo de mamona através da transesterificação alcalina, pela rota metílica;
- Determinar a composição do óleo e biodiesel de mamona (B100);
- Caracterizar o biodiesel e misturas biodiesel/diesel fóssil (B2, B5, B10, B15, B20 e B25) determinando suas propriedades físico-químicas;
- Avaliar a formação de biodiesel através de técnicas tais como a Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear Protônica, Cromatografia Gasosa;
- Estudar o perfil da decomposição térmica do óleo e biodiesel de mamona através de curvas termogravimétricas e calorimétricas visando estabelecer a natureza do comportamento térmico;
- Verificar o comportamento oxidativo determinando a influência da atmosfera oxidante através da Termogravimetria e da Calorimetria Exploratória Diferencial;
- Estudar a degradação térmica e oxidativa das amostras em função do tempo e temperatura, em atmosfera oxidante;

- Verificar o comportamento reológico das amostras;
- Determinar a energia de ativação do processo de decomposição térmica do biodiesel através do método de Vyazovkin.

2.0 Considerações Teóricas

2.1 Mamona

A mamona (*Ricinus Communis* L.), pertencente à família das *Euphorbiáceas*, também é conhecida vulgarmente no Brasil como palma-christi, palma-de-cristo, mamoneira, carrapateira, rícino, bafureira ou figueira do inferno. Esta xerófila de origem afro-asiática é bastante resistente à escassez de água e não suporta excesso de umidade, tanto no solo quanto no ar (ETENE, 2004).

A semente da mamona é constituída de 75% de amêndoa, 25% de casca e contém cerca de 43 a 50% de óleo. O ácido ricinoléico, ácido 12-hidroxi-oléico, é o principal constituinte do óleo da mamona e apresenta a seguinte fórmula estrutural:



A presença acentuada de um único tipo de ácido graxo na sua composição é uma característica marcante do óleo de mamona, assim como estar entre um dos menores ácidos graxos, pois possui apenas 18 átomos de carbono. Além disso, também apresenta em sua estrutura três grupos funcionais altamente reativos: o grupo carbonila no 1° carbono, a ligação dupla ou insaturação no 9° carbono e o grupo hidroxila no 12° carbono. Estes grupos funcionais pertencentes ao ácido ricinoléico fazem com que o óleo de mamona se submeta a diversos tipos de processos químicos e obtenha variados produtos com uma vasta aplicação industrial (CONCEIÇÃO et al, 2003).

Dentre as várias aplicações o óleo de mamona se destaca principalmente na fabricação de próteses para ossos humanos, tintas, isolantes, lubrificante, base na manufatura de cosméticos e várias drogas farmacêuticas. Também é utilizado em processos industriais, como fabricação de corantes, anilinas desinfetantes, germicidas, colas e aderentes, base para fungicidas e inseticidas, vernizes, nylon e matéria plástica (ETENE, 2004).

Como co-produto, a mamona apresenta a torta que é utilizada como fertilizante orgânico, tendo a capacidade de restaurar solos desgastados, além

de servir como alimentação animal, quando desintoxicada via vapor (em média 30 minutos a 130°C) para neutralizar a proteína tóxica ricina (ETENE, 2004).

Além das aplicações citadas acima, o óleo da mamona tem se destacado principalmente no setor energético sendo utilizado na produção do biodiesel, tendo em vista o alto teor de óleo existente em sua semente.

A Tabela 2.1 apresenta um comparativo de área, produtividade e produção da mamona nas safras 2002/2003 e 2003/2004 nas regiões brasileiras e no Brasil.

Tabela 2.1: Comparativo de área, produtividade e produção

Região/UF	ÁREA (em mil ha)			PRODUTIVIDADE (em Kg/ha)			PRODUÇÃO (em mil t)		
	Safra 02/03	Safra 03/04	VAR. %	Safra 02/03	Safra 03/04	VAR. %	Safra 02/03	Safra 03/04	VAR. %
NORDESTE	126,3	137,4	8,8	661	788	19,2	83,5	108,3	29,7
CE	1,9	1,9	-	900	900	-	1,7	1,7	-
PE	0,8	0,8	-	300	300	-	0,2	0,2	-
BA	123,6	134,7	9,0	660	790	19,7	81,6	106,4	30,4
SUDESTE	2,0	2,0	-	1400	1400	-	2,8	2,8	-
MG	1,2	1,2	-	1100	1100	-	1,3	1,3	-
SP	0,8	0,8	-	1900	1900	-	1,5	1,5	-
NORTE/NORDESTE	126,3	137,4	8,8	661	788	19,2	83,5	108,3	29,7
CENTRO/SUL	2,0	2,0	-	1400	1400	-	2,8	2,8	-
BRASIL	128,3	139,4	8,7	673	797	18,4	86,3	111,1	28,7

FONTE: CONAB – Levantamento: Fev/2004.

2.2 Biodiesel

Os acelerados e incontidos aumentos do preço do petróleo, iniciados em 1973, geraram uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia, especialmente quando originária de fontes não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis (PARENTE, 2003). Para contornar esta crise e manter-se em situação confortável o mundo procurou buscar ações à superação desta crise, seja conservando e economizando energia ou tentando desenvolver fontes alternativas de energia.

Segundo a Resolução N° 42, de 24 de Novembro de 2004, o biodiesel – B100 – é um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel fóssil, comparado ao óleo diesel derivado do petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões líquidas de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de dióxido de enxofre. É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (HOLANDA, 2004).

O biodiesel também é uma alternativa para geração de empregos e renda nas regiões mais carentes do Brasil, podendo ainda ser exportado e deixar o país numa situação de independência energética. A Tabela 2.2 apresenta a dependência em relação à importação do diesel fóssil e outros combustíveis no Brasil.

Tabela 2.2: Produção, importação, exportação e consumo de alguns combustíveis no Brasil

Combustível	Produção	Importação	Exportação	Importação	Exportação
	mil m3	mil m3	mil m3	% da demanda	% da produção
GASOLINA	18.583	-	1.960		11%
DIESEL	38.535	2.630	-	6%	
ÁLCOOL	14.600	-	2.380		16%
GÁS NATURAL (em mil m ³ /d)	36.286	22.096	-	38%	

Fonte: Agência Nacional do Petróleo

Os governos de diferentes países, em parceria com a iniciativa privada e centros de pesquisa, vêm desenvolvendo e testando biocombustíveis. Países como a Argentina, Estados Unidos, Malásia e Itália estão produzindo o biodiesel comercialmente, estimulando o desenvolvimento em escala industrial (MEIRELLES, 2003).

Atualmente, a Alemanha é o maior produtor e consumidor mundial de biodiesel. O sistema de produção praticado no país baseia-se na produção de colza, utilizada principalmente, para fornecer nitrogênio ao solo. A França vem em segundo lugar na produção mundial. Já nos Estados Unidos o programa está bastante disseminado e em alguns estados – Minesota, por exemplo – a lei da adição de 2% no diesel mineral já é obrigatória. Os padrões para o biodiesel nos Estados Unidos são determinados e fixados pela norma ASTM-6751, enquanto a política de produção e utilização do combustível é estabelecida pelo *National Biodiesel Board* (MEIRELLES, 2003).

No Brasil, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) foi o pioneiro na realização de testes utilizando combustíveis renováveis e alternativos, desde a década de 20. Em seguida, a Universidade Federal do Ceará (UFC), na década de 70, se envolveu bastante com pesquisas relacionadas a combustíveis renováveis oriundos de óleos vegetais. Atualmente, a Universidade Federal do Paraná, sob orientação do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) vem desenvolvendo tecnologias para a produção do biodiesel utilizando a soja como matéria prima.

A Universidade Estadual de Santa Cruz, em Ilhéus na Bahia, desde o ano 2000 utiliza uma planta piloto de produção de biodiesel partindo do óleo de

dendê e gorduras residuais. Além da Bahia, outros estados nordestinos como Rio Grande do Norte, Piauí e Ceará existem projetos pilotos para unidades processadoras de biodiesel baseadas no óleo da mamona (HOLANDA, 2004). A Tabela 2.3 evidencia as características de algumas oleaginosas com potencial de uso energético no Brasil.

A portaria brasileira para regulamentação e caracterização do biodiesel é a Resolução ANP nº 42, de 24/11/2004. Nesta portaria são mencionadas as definições do biodiesel e suas misturas com o diesel fóssil, assim como a especificação, produção, distribuição, importação e controle da qualidade do biodiesel.

Tabela 2.3: Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo do Óleo (%)	Ciclo de Máxima Eficiência (anos)	Meses de Colheita	Rendimento (toneladas óleo/ha)
Dendê (Palma)	Amêndoa	20,0	8	12	3,0 – 6,0
Abacate	Fruto	7,0 – 35,0	7	12	1,3 – 1,5
Coco	Fruto	55,0 – 60,0	7	12	1,3 – 1,9
Babaçu	Amêndoa	66,0	7	12	0,1 – 0,3
Girassol	Grão	38,0 – 48,0	Anual	3	0,5 – 1,9
Colza/Canola	Grão	40,0 – 48,0	Anual	3	0,5 – 0,9
Mamona	Grão	43,0 – 50,0	Anual	3	0,5 – 0,9
Amendoim	Grão	40,0 – 43,0	Anual	3	0,6 – 0,8
Soja	Grão	17,0	Anual	3	0,2 – 0,4
Algodão	Grão	15,0	Anual	3	0,1 – 0,2

Fonte: Nogueira, L. A. H. Et al. Agência Nacional de Energia Elétrica

Adaptado pelo Departamento Econômico da FAESP

2.3 Processos de produção do biodiesel

O valor calorífico dos óleos vegetais é comparável ao do óleo diesel mineral e podem ser usados como combustíveis nos motores de ignição por compressão. Entretanto, o uso direto nos motores é um problema devido a mudança em algumas propriedades físicas, especialmente sua elevada viscosidade. Esta propriedade chega a ser aproximadamente dez vezes mais alta que no diesel, acarretando em combustão incompleta, deposição de carbono nos injetores e válvulas e acúmulo de combustível nos óleos lubrificantes. Isto pode, conseqüentemente, causar uma séria deterioração do motor, portanto, é necessário sujeitar os óleos vegetais aos tratamentos que diminuam a viscosidade. Os processos mais utilizados para este propósito são: misturas com o diesel, emulsificação, pirólise, craqueamento e a transesterificação (XIE et al., 2007).

A produção do biodiesel através da transesterificação é realizada de acordo com a reação:

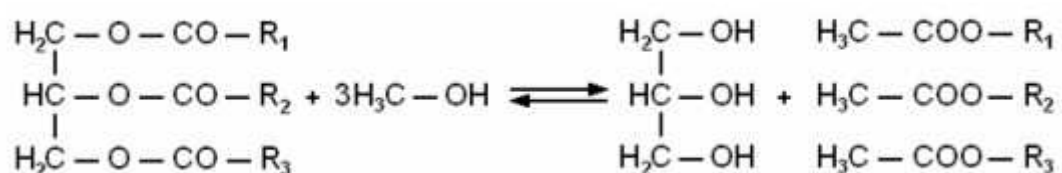


Figura 2.1: Transesterificação de triacilglicerídeos

A transesterificação, como mostrado na Figura 2.1, é a reação de um triacilglicerídeo, óleo ou gordura, com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, tendo como produto um éster e um co-produto, o glicerol. Para se ter um bom rendimento da reação, ou seja, maior produção de ésteres, são necessários 3 mols de álcool para 1 mol de triacilglicerídeo para ter um rendimento de 3 mols de ésteres para 1 mol de glicerol (FUKUDA, 2001).

Para se chegar à reação geral, acontecem outras reações consecutivas e reversíveis. O primeiro passo é a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, depois os diglicerídeos são convertidos em monoglicerídeos e os monoglicerídeos em glicerol, produzindo uma molécula de éster metílico de

cada glicerídeo em cada etapa (FUKUDA, 2001). A Figura 2.2 ilustra as três etapas de conversão para se chegar à reação geral.

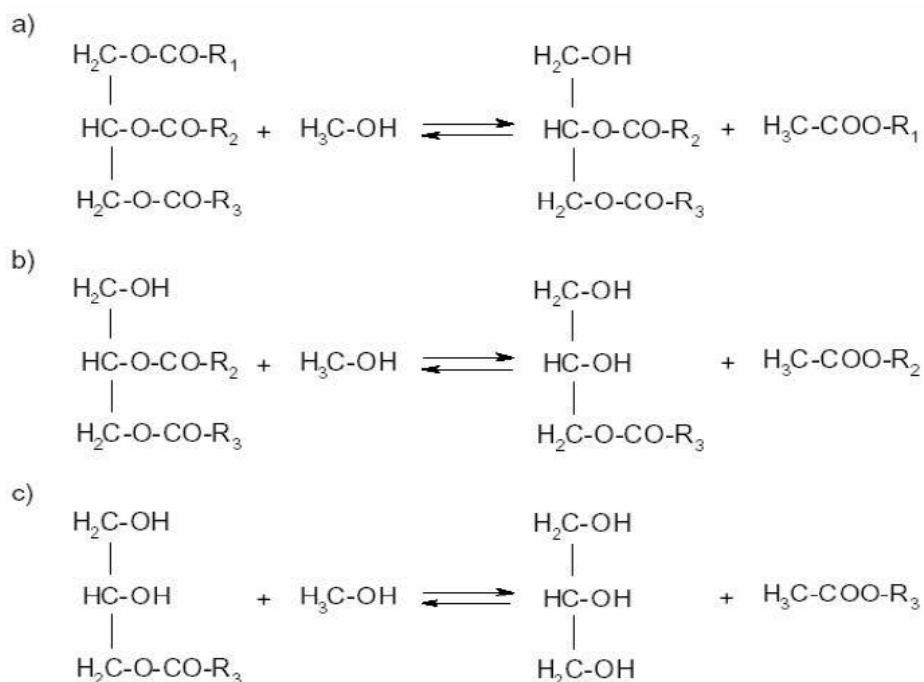


Figura 2.2: Três reações consecutivas e reversíveis, onde R_1 , R_2 e R_3 representam grupos alquílicos.

Vários são os parâmetros que influenciam na reação de transesterificação, tais como: o tipo de álcool, a razão molar, o tipo e a quantidade do catalisador, a temperatura da reação, o grau de refinamento do óleo, as constantes de velocidade e a ordem de reação (FREEDMAN et al., 1984; FREEDMAN et al., 1986).

Os álcoois mais utilizados são o metanol, etanol, propanol, butanol e amílico. O metanol e o etanol são usados com maior frequência, especialmente o metanol por causa de seu baixo preço e por oferecer maiores vantagens físicas e químicas (FUKUDA, 2001).

Os catalisadores podem ser ácidos ou básicos. Os álcalis mais utilizados incluem o NaOH, KOH, carbonatos e alcóxidos como metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. Já os ácidos mais usados como catalisadores na reação de transesterificação são os sulfúrico, fosfórico, hidrolórico e ácidos orgânicos sulfônicos (FUKUDA, 2001).

Embora a reação utilizando um catalisador ácido seja mais demorada do que utilizando um catalisador básico (MA, 1999; SRIVASTAVA, 2000; FREEDMAN, 1984), a transesterificação catalisada por ácido é mais apropriada

para glicerídeos que apresentem uma quantidade relativamente alta de ácidos graxos livres e mais água (FREEDMAN, 1984; AKSOY, 1988). Já a reação de transesterificação utilizando catalisadores básicos chega a acontecer aproximadamente 4000 vezes mais rápida que a catalisada por ácidos (FORMO, 1954) e são freqüentemente mais consumidos comercialmente (FUKUDA, 2001).

Para que a transesterificação ocorra é necessário que os glicerídeos e o álcool estejam substancialmente anidros, pois a presença da água causa uma reação parcial conhecida como saponificação, tendo como produto o sabão (WRIGHT et al., 1944). O sabão consome o catalisador e reduz a eficiência catalítica, bem como causa um aumento na viscosidade, formação de géis e dificulta a completa separação do glicerol (FUKUDA, 2001).

2.4 Análise Térmica

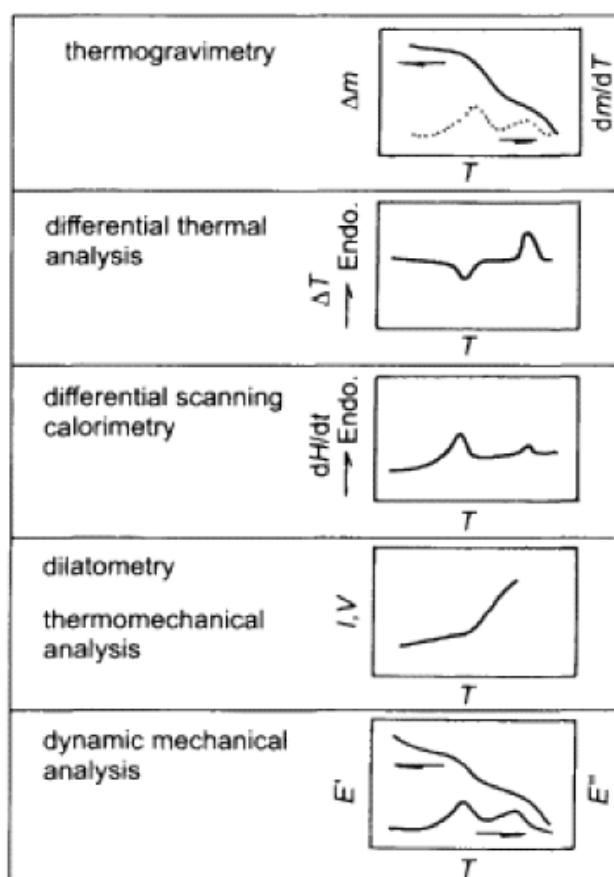
2.4.1 Definição e Técnicas Termoanalíticas

O termo Análise Térmica é usado freqüentemente para descrever as técnicas experimentais analíticas que investigam o comportamento de uma amostra em função da temperatura. As técnicas mais utilizadas da Análise Térmica são: Termogravimetria (TG – do inglês “*Thermogravimetry*”), Termogravimetria Derivada (DTG – do inglês “*Derivative Thermogravimetry*”), Análise Térmica Diferencial (DTA – do inglês “*Differential Thermal Analysis*”), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – do inglês “*Differential Scanning Calorimetry*”), Análise Termomecânica (TMA – do inglês “*Thermomechanical Analysis*”) e Análise dinâmico mecânica (DMA – do inglês “*Dynamic Mechanical Analysis*”) (HATAKEYAMA et al, 1999). A Tabela 2.4 lista as principais técnicas termoanalíticas, as propriedades que são avaliadas e as abreviações das técnicas.

Tabela 2.4: Principais Técnicas da Análise Térmica

Propriedade	Técnicas Termoanalíticas	Abreviação
Massa	Termogravimetria	TG
	Termogravimetria Derivada	DTG
Diferença de temperatura	Análise Térmica Diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC
Deformação	Análise Termomecânica	TMA
	Análise Dinâmico Mecânica	DMA

A Figura 2.3 apresenta um quadro com as curvas de cada técnica termoanalítica.

**Figura 2.3:** Curvas representativas da Análise Térmica

As vantagens da Análise Térmica sobre outros métodos analíticos podem ser resumidas como segue:

- (i) a amostra pode ser estudada sobre uma escala de temperatura larga usando vários programas de temperatura;
- (ii) quase todos os tipos de amostras (sólido, líquido ou gel) podem ser acomodados usando uma variedade de cadinhos ou outros porta-amostra;
- (iii) utiliza uma quantidade muito pequena de amostra (0.1 μL – 10 mg);
- (iv) a atmosfera na qual a amostra vai ser submetida pode ser escolhida;
- (v) o tempo requerido para terminar um experimento varia de minutos a várias horas;
- (vi) os instrumentos utilizados na Análise Térmica apresentam custos razoáveis.

2.4.2 Conformação dos instrumentos

A conformação geral dos instrumentos utilizados na Análise Térmica consiste basicamente em um sensor da propriedade física, um forno com controle de atmosfera, um programador de temperatura e um dispositivo de gravação.

Os instrumentos modernos são conectados geralmente a um computador (estação de trabalho) que realiza a operação do equipamento, controlando a escala de temperatura, razão de aquecimento e refrigeração, fluxo do gás de remoção, acumulação e armazenamento de dados.

2.4.3 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria (TG) é uma técnica da Análise Térmica que examina a mudança de massa de uma amostra em função da temperatura ou em função do tempo (com temperatura constante).

A TG é utilizada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica dos materiais sob uma variedade das circunstâncias e examinar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra. As características de mudança da massa de um material são fortemente dependentes das circunstâncias experimentais empregadas, tais como a massa, o volume e a forma física da amostra (sólido, líquido ou gel), o formato

e a natureza do suporte, o tipo de atmosfera e a pressão na câmara da amostra.

As curvas são obtidas em uma termobalança e os elementos principais são: microbalança eletrônica, forno, programador de temperatura e um instrumento para simultaneamente gravar as saídas destes dispositivos. A Figura 2.4 apresenta o modelo de uma termobalança.

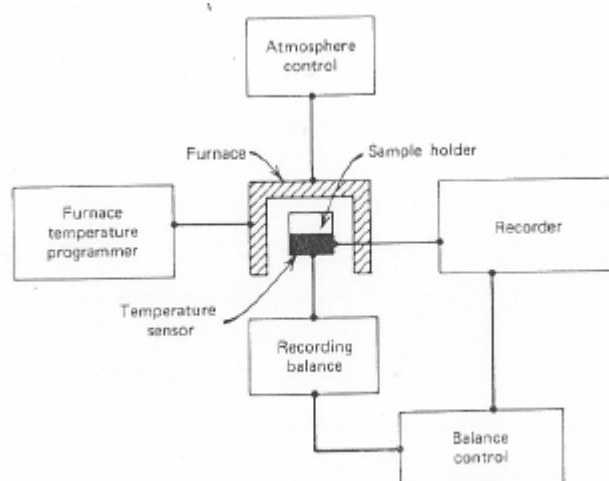


Figura 2.4: Diagrama esquemático de uma termobalança

2.4.4 Termogravimetria Derivada (DTG)

As reações sobrepostas são às vezes difíceis de resolver e em alguns casos a definição pode ser melhorada com a modificação de alguns parâmetros como: a vazão de gás na amostra, mudança para um cadinho diferente ou variação da razão de aquecimento. Sendo que freqüentemente é indesejável alterar circunstâncias experimentais já otimizadas e neste caso as reações sobrepostas podem ser mais claramente resolvidas traçando uma curva derivada da Termogravimetria.

Na DTG a mudança de massa em relação à temperatura (dm/dT) é traçada em função da temperatura ou do tempo. Um pico na curva da DTG ocorre quando a taxa da mudança de massa é máxima e são caracterizados pelo pico de temperatura máxima e pelo pico da temperatura inicial. A área sob

uma curva DTG é proporcional à mudança de massa e a altura do pico a variação da temperatura naquela mudança de massa.

2.4.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica que consiste em medir a temperatura da amostra, quando esta é aquecida ou resfriada, comparando-se com um material de referência.

O conjunto do suporte da amostra é colocado no centro da fornalha. Um suporte é preenchido com a amostra e o outro com um material de referência inerte, tal como a α -alumina. O material de referência consiste em uma substância inerte termicamente que não exiba nenhuma mudança de fase sobre a escala de temperatura. Os termopares introduzidos em cada suporte medem a diferença da temperatura entre a amostra e a referência enquanto a temperatura do forno é controlada por um programador da temperatura.

Quando o conjunto do suporte da amostra é aquecido em uma razão programada, as temperaturas da amostra e do material de referência aumentam uniformemente. A temperatura do forno é gravada em função do tempo. Se a amostra for submetida a uma mudança de fase, a energia será absorvida ou emitida, e a diferença da temperatura entre a amostra e a referência é detectada. Uma curva DTA plota a diferença da temperatura em função da temperatura (modalidade de exploração) ou do tempo (modalidade isothermal).

2.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia liberada ou absorvida entre a amostra e um material de referência, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura. O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963. O equipamento utilizado nesta técnica foi denominado de Calorímetro Exploratório Diferencial (CONCEIÇÃO, 2004 e SILVA, 2005).

Há dois tipos de sistemas de DSC que são utilizados normalmente: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor (IONASHIRO et al.). Os dois sistemas estão apresentados na Figura 2.6.

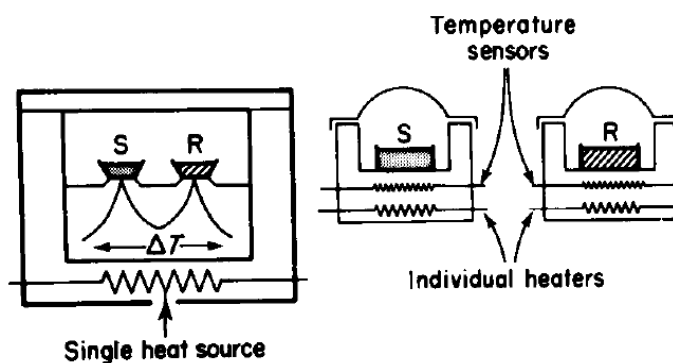


Figura 2.5: DSC com fluxo de calor e DSC com compensação de potência

No DSC com compensação de potência as temperaturas da amostra e da referência são controladas independentemente usando fornos separados e idênticos. As temperaturas da amostra e da referência são idênticas variando a potência na entrada das duas fornalhas. A energia requerida para fazer isto é medida através da variação da entalpia ou de calor na amostra relativo à referência.

No DSC com fluxo de calor, a amostra e a referência são conectadas por um disco de metal. O conjunto é incluído em um único forno. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Para uma condição de fluxo de calor de estado estacionário, o sinal medido ΔT (diferença de temperatura entre a amostra e a referência), é proporcional à diferença nos fluxos de calor, $\Delta\Phi$, entre a amostra, Φ_A , e referência, Φ_R , e é representada pela Equação 2.1 (BERNAL et al., 2002):

$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_R = -k\Delta T \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Um processo endotérmico na amostra, cria um $\Delta T < 0$ e $\Delta\Phi > 0$, ou seja, flui calor do disco para a amostra. O recíproco ocorre para um processo exotérmico. A constante k deve ser determinada por calibração, usando-se

padrões com uma constante física conhecida, por exemplo, entalpia de fusão (BERNAL et al, 2002).

2.5 Propriedades Reológicas

Reologia é definida como o estudo da mudança na forma e no fluxo da matéria, abrangendo elasticidade, viscosidade e plasticidade (BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, 1994). As propriedades de fluxo são usualmente ilustradas utilizando gráficos da tensão de cisalhamento e da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

A viscosidade de um sistema newtoniano é constante e independente da taxa de cisalhamento, caso contrário, o sistema é dito não-newtoniano. Um sistema pseudoplástico apresenta uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (NIKUMBH et al, 1991). O sistema também pode ser dilatante, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento.

A tixotropia e a reopexia são efeitos dependentes do tempo. Em um sistema tixotrópico, a viscosidade diminui se o sistema é mantido sob uma taxa de cisalhamento constante. Na reopexia, ocorre o efeito contrário, ou seja, a viscosidade aumenta se o sistema for mantido constante (NIKUMBH et al, 1991).

2.6 Modelos Cinéticos

Várias técnicas termoanalíticas, como a Termogravimetria, são utilizadas para investigar características cinéticas, termo-oxidativas e de craqueamento térmico em óleos combustíveis. Conseqüentemente, uma variedade de técnicas matemáticas, freqüentemente denominadas de análise cinética global, foi desenvolvida para caracterizar o comportamento cinético deste tipo de reação.

Dentre os modelos cinéticos mais utilizados para a determinação de parâmetros cinéticos em óleos combustíveis podem ser citados os de Arrhenius, Coats e Redfern, Michelson e Eirnhorn (*Ratio model*), Ingraham e

Marrier, Freeman e Carroll, Flynn e Wall, Ozawa e Model-free kinetics (LEIVA, 2006).

Os parâmetros cinéticos normalmente investigados são: a energia de ativação (E), o fator pré-exponencial (A) e a constante específica de taxa de reação (k).

Entende-se energia de ativação como a energia necessária para que uma reação química ocorra, isto é, a energia necessária para mover os reagentes através de uma “barreira energética” de forma que a reação possa iniciar (KUO, 1986). Já o fator pré-exponencial, A , representa a frequência de colisões efetivas entre as moléculas e k , a constante da taxa de reação a uma determinada temperatura. A equação 2.2 apresenta a equação de Arrhenius que é a mais largamente utilizada para o desenvolvimento de cinética em reações complexas.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Esta expressão, que é totalmente aceita para reações homogêneas, é então estendida para reações heterogêneas, apesar do significado dos parâmetros serem questionáveis neste caso. Assim, para distinguir entre reações homogêneas e heterogêneas, os parâmetros cinéticos devem ser designados aparentes.

O tratamento matemático de cada curva cinética consiste na determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O melhor modelo é aquele que apresenta o menor desvio padrão e o maior coeficiente de correlação linear entre os valores experimentais e calculados de $f(\alpha)$, como também um valor aceitável para a energia.

Uma vez determinado o modelo cinético que descreve a reação em estudo, a repetição da experiência em diferentes temperaturas permite que se calcule a energia de ativação e o fator pré – exponencial através da Equação de Arrhenius.

Na análise cinética é conveniente expressar a reação utilizando uma determinada função $f(\alpha)$, de onde α é definida como:

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_\infty} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Onde:

m_o = massa inicial da amostra

m_t = massa da amostra em um tempo (t) ou temperatura (T)

m_∞ = massa da amostra no final do estágio em estudo

A fração decomposta, α , é determinada em função do tempo, onde a reação pode ocorrer à temperatura constante (método isotérmico) ou variando a temperatura linearmente de acordo com o tempo (método não-isotérmico ou dinâmico).

2.6.1 Modelo cinético proposto por Vyazovkin

Em diversos processos, a determinação de um produto químico específico depende da taxa de conversão da reação (α), temperatura (T) e tempo (t). A taxa da reação representada como uma função da conversão $f(\alpha)$ é diferente para cada processo e deve ser determinado experimentalmente. Para reações simples, a avaliação de $f(\alpha)$ com a ordem de reação n é possível. Para reações complexas, a função $f(\alpha)$ é complicada e geralmente desconhecida; nestes casos o algoritmo de ordem n causa dados cinéticos imprecisos (ARAUJO et al, 2004).

Através do *Model-free Kinetics* proposto por Vyazovkin as reações complexas podem ser executadas com maior precisão de modo a se obter resultados cinéticos de confiança e informações consistentes sobre o processo total (VYAZOVKIN, 1992). Este método desenvolvido por Vyazovkin não precisa que nenhum modelo cinético precise ser escolhido e pode ser utilizado tanto em reações simples como em reações complexas usando múltiplas taxas de aquecimento (VYAZOVKIN, 1997). O *Model-free Kinetics* é baseado em técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação efetiva (E)

como uma função de conversão (α) da reação química, $E = f(\alpha)$ (LEIVA, 2005).

A equação básica desta cinética não-isotérmica é a seguinte:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

sendo t o tempo, T a temperatura, α a extensão de conversão, $f(\alpha)$ representa o modelo de reação e $k(T)$ o coeficiente da taxa de reação de Arrhenius, então:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{Eq. 2.5})$$

sendo R a constante universal dos gases.

Tomando-se como base a Equação 2.4 e dividindo pela razão de aquecimento $\beta = dT/dt$, obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \Rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

sendo $d\alpha/dt$ a taxa de reação (s^{-1}), k a constante de velocidade (s^{-1}).

Substituindo a Equação 2.6 na Equação 2.5, têm-se:

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (\text{Eq. 2.7})$$

integrando até a conversão, α (na temperatura T), obtém-se:

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (\text{Eq. 2.8})$$

desde que $E/RT \gg 1$, a integral da temperatura poderá ser aproximada por:

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dt = \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

A Equação 2.9 é definida como equação dinâmica, que é utilizada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

Substituindo-se a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica, temos:

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R_\alpha} \frac{1}{T_\alpha} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

sendo,

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} = g(\alpha) \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de isolar a função $g(\alpha)$ do coeficiente linear, pois a determinação desta função em processos complexos é difícil de ser determinado (LEIVA, 2006).

3.0 Procedimento Experimental

3.1 Preparação do biodiesel

3.1.1 Reação de transesterificação

A reação foi realizada numa razão molar 1:6 (óleo:metanol) e utilizando 1% do catalisador hidróxido de potássio. O procedimento experimental para a obtenção do biodiesel está apresentado na Figura 3.1.

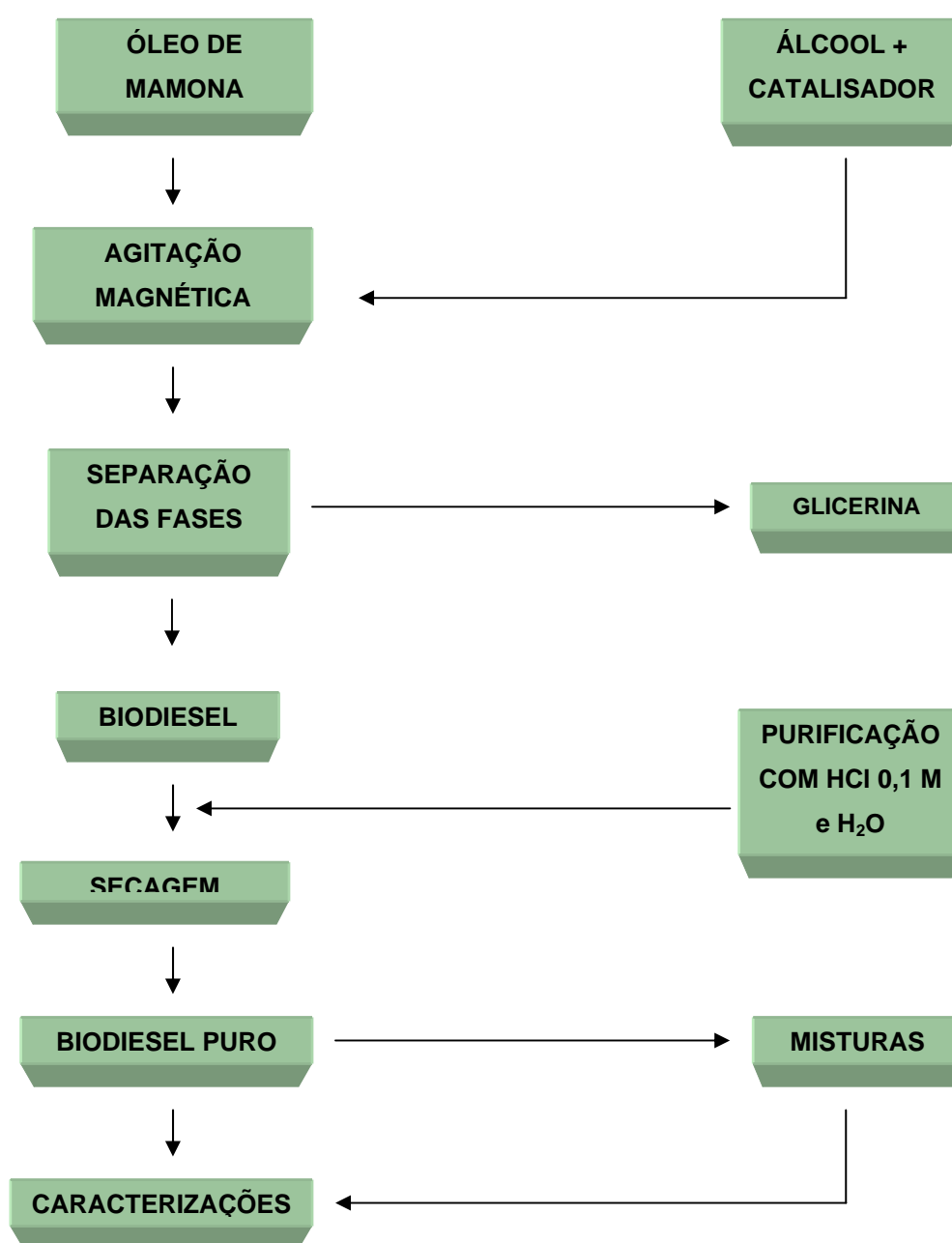


Figura 3.1: Fluxograma da produção do biodiesel

3.1.2 Misturas biodiesel + diesel fóssil

As misturas do biodiesel com o óleo diesel fóssil foram preparadas nas seguintes proporções volumétricas: B2, B5, B10, B15, B20 e B25, ou seja, no B2 entende-se 2% de biodiesel e 98% do diesel fóssil, e assim por diante para as outras misturas.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Análises físico-químicas do óleo de mamona

As análises físico-químicas do óleo foram realizadas de acordo com as normas da American Oil Chemists Society (AOCS).

3.2.1.1 Teor de umidade

A umidade é um parâmetro importante a ser determinado no óleo, pois como já foi relatado anteriormente, seu alto teor causa uma reação parcial chamada saponificação que consome o catalisador e reduz a eficiência catalítica, reduzindo assim o rendimento da reação.

A umidade foi determinada pesando-se 5 g do óleo em uma cápsula de porcelana, previamente aquecida por 1 hora na estufa a 150°C, resfriada em dessecador e pesada. Em seguida, a amostra foi aquecida na estufa a 105°C por 1 hora e também foi resfriada até a temperatura ambiente e pesada. Este procedimento, ou seja, o aquecimento e resfriamento foram realizados até obtenção do peso constante.

A umidade foi calculada de acordo com a fórmula abaixo:

$$Umidade = \frac{100 \times N}{P} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Em que:

N = massa relativa à umidade em gramas

P = massa da amostra em gramas

3.2.1.2 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como a quantidade de base, expressa em miligramas de hidróxido de potássio por grama da amostra (mg KOH/g), requerido para titular amostra até o ponto final da titulação. O índice de acidez é uma medida direta dos ácidos graxos livres no óleo. Os ácidos graxos livres podem conduzir à corrosão e podem ser um sintoma de água no combustível (GERPEN et al., 2004).

Uma massa de 5,0 g de óleo de mamona foi pesada e adicionada a 50,0 mL de etanol e utilizando fenolftaleína como indicador, o óleo foi titulado com hidróxido de sódio 0,1 M até a obtenção de uma coloração levemente rosa.

O índice de acidez foi calculado através da equação:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V_x F_x 5,61}{m} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Em que:

V = volume de NaOH 0,1M gasto na titulação em mL

F = fator da solução do NaOH

m = massa do óleo pesada

3.2.1.3 Ácidos graxos livres

O método determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados. Determina a qualidade do óleo para consumo ou como carburantes.

Na determinação dos ácidos graxos livres, pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou 50 mL de álcool etílico a 95 %, previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1 N, utilizando 0,5 mL de solução de fenolftaleína a 1 % como indicador. Em seguida, a solução sobre uma placa térmica foi aquecida até apresentar “sinais” de ebulição. Depois, titulou-se ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,1 N, até coloração rósea persistente por 15 segundos. O cálculo do teor de ácidos graxos livres baseou-se na equação:

$$\text{Ácidos graxos livres} = \frac{V_x f_x 28,2}{P} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Em que:

V = volume gasto da solução de hidróxido de sódio a 0,1 N em mL

f = fator da solução de hidróxido de sódio

P = número de gramas da amostra

3.2.1.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação, definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra, é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. É importante, para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em mistura com outros óleos e gorduras.

Pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, o erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa. O índice de saponificação foi calculado de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{V_x f_x 28}{P} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Em que: V = diferença entre os números de mL do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações; f = fator de ácido clorídrico 0,5 N; P = número de gramas da amostra.

3.2.2 Análises físico-químicas do biodiesel e misturas

As análises foram realizadas no biodiesel puro, B100, e nas misturas B2, B5, B10, B15, B20, B25 e no diesel fóssil.

O biodiesel puro (B100) foi analisado através das normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), de acordo com a Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. As misturas biodiesel/diesel e o diesel fóssil foram analisados de acordo com a Portaria 310/2001 da Agência Nacional de Petróleo (ANP).

3.2.2.1 Densidade

A densidade relativa é calculada através da massa pelo volume de unidade de uma substância em uma dada temperatura. Este ensaio foi realizado nas amostras de acordo com as normas ASTM D 1298 e D 4052 e NBR 7148 num densímetro digital DA – 110M da Mettler Toledo.

Depois de calibrar o equipamento com água destilada, 50 mL das amostras foram adicionadas para preenchimento da célula do densímetro, onde a leitura foi realizada a 20°C. O resultado foi visto no visor do equipamento em g/cm³.

3.2.2.2 Índice de cetano

O índice de cetano foi determinado seguindo a norma ASTM D 4737 e foi baseado nos dados obtidos através dos pontos de destilação 10, 50 e 90% evaporados.

3.2.2.3 Ponto de fulgor

É a menor temperatura na qual o produto gera quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama em condições controladas. Essa característica está ligada à sua inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte,

armazenamento e uso do produto. O ponto de fulgor não tem interferência direta no funcionamento dos motores.

A amostra foi colocada em um vaso fechado e submetido a aquecimento controlado até que os vapores gerados fossem inflamados por uma chama. Este ensaio foi baseado na norma ASTM 93.

3.2.2.4 Destilação

O processo de destilação do biodiesel é idêntico ao do óleo diesel, onde os pontos observados são 50°C e 85°C. O ponto de 50°C do produto recuperado significa a temperatura em que 50% do volume é destilado. O controle desse ponto da destilação contribui para o bom desempenho do motor quando o mesmo já se encontra em regime uniforme de funcionamento e nas retomadas de velocidade. Já o ponto de 85°C visa controlar o teor de frações pesadas no óleo com o objetivo de minimizar a formação de depósitos no motor, emissões gasosas de hidrocarbonetos não – queimadas, emissão de fumaça preta e de óxidos de nitrogênio.

As frações mais leves, ou seja, os pontos iniciais da destilação também devem ser controlados por questões de segurança no manuseio, transporte e armazenagem devido aos riscos de inflamabilidade, assim como o resíduo final da destilação que é registrado em %v/v.

Os parâmetros de destilação realizados, pontos inicial e final e resíduo final, foram realizados num destilador automático HERZOG, modelo HDA 628 seguindo as normas NBR 9619 e ASTM 86.

Para este ensaio 100 mL das amostras foram adicionados no balão de destilação e de acordo com a natureza de cada amostra foram determinadas as condições para as destilações.

3.2.2.5 Enxofre

O enxofre foi determinado nas amostras através da Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) Shimadzu, modelo EDX-800. As análises foram baseadas na norma ASTM D 4294.

Para a realização das análises o equipamento foi anteriormente calibrado com uma placa de alumínio. Em seguida, as amostras foram adicionadas em cubetas e introduzidas na cuba do equipamento.

3.2.2.6 Glicerina livre

A glicerina livre foi determinada segundo a norma da American Oil Chemists Society (AOCS). Neste ensaio a glicerina é saponificada, liberando a glicerina da sua forma de éster. Em seguida, a glicerina é separada da parte graxa, por extração com água acidulada.

O procedimento inicial e geral para determinação da glicerina livre consistiu na adição de 3g do biodiesel de mamona num funil de separação de 500 mL, juntamente com 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:4). Em seguida, agitou-se para homogeneizar a solução e foi deixada em repouso até que as duas fases tornassem definidas. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250mL. A glicerina livre foi determinada com a solução retirada do funil de separação. Depois, adicionou-se 50mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L. Deixou-se em repouso por 10 minutos e em seguida adicionou-se 4 g de bicarbonato de sódio; 1,5 g iodeto de potássio e agitou-se para homogeneizar.

Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1N até a coloração ficar um pouco mais clara, em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido, continuou-se a titulação até o ponto final da titulação, ou seja, quando a coloração ficou incolor. O cálculo foi baseado na equação:

$$Glicerina\ livre = \frac{[(VB - V_1) \times T \times 0,1]}{m} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Em que:

VB= volume de arsenito consumido numa titulação em branco

V₁= volume de arsenito consumido na titulação da amostra

T= título da solução de arsenito de sódio

m= massa da amostra do biodiesel

3.2.2.7 Glicerina Total

O método consiste em determinar o conteúdo de glicerina total através da expressão:

$$\%GT = \frac{2071,8(B - A)N}{P} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Em que:

%GT = porcentagem em massa de glicerina total

B = volume médio da titulação em branco (mL)

A = volume médio da titulação da amostra (mL)

N = normalidade exata da solução de tiosulfato de sódio (eq/L)

P = massa inicial da amostra em g

3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Bomem MB 102, utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr) na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Essa radiação possui energia suficiente para excitar vibrações e rotações moleculares.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (stretching) e de deformação angular (bending). As deformações axiais, ou estiramento são oscilações rítmicas ao longo do eixo da ligação de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. Enquanto que as deformações angulares envolvem mudanças nos ângulos entre as ligações.

3.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN – ^1H)

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é o estudo de transição entre níveis de energia do núcleo, quando colocado em um campo magnético externo e poderoso. É uma técnica espectroscópica bastante difundida e muito

utilizada para elucidação de moléculas orgânicas. Se a amostra é colocada em um campo magnético pode sofrer absorção da radiação eletromagnética na região de radiofrequência em função de determinados núcleos desta molécula.

Os núcleos, por sua vez, possuem cargas que podem girar em torno do seu próprio eixo nuclear gerando um dipolo magnético. O momento angular da carga em movimento é descrito pelo número de spin, I .

A ressonância magnética nuclear de próton foi realizada em um equipamento Varian 200 MHz Mercury, temperatura ambiente, solvente CDCl_3 .

3.2.5 Cromatografia em fase gasosa

Gases ou substâncias voláteis podem ser separados utilizando-se a cromatografia em fase gasosa. Nesta técnica, a mistura é separada principalmente pelo ponto de ebulição e pela estrutura dos compostos individuais através da interação entre uma fase estacionária (sólido ou líquida) e uma fase móvel constituída por um gás inerte.

Na análise cromatográfica, a amostra é dissolvida geralmente em concentrações baixas em um solvente orgânico e injetada no cromatógrafo. Em alguns casos, a amostra necessita ser derivatizada com um reagente específico a fim obter um bom cromatograma. Este é o caso do biodiesel (GERPEN et al., 2004).

O glicerol, os mono- e os diacilgliceróis contêm grupos livres do radical hidroxil, fazendo com que estes materiais não executem uma boa separação cromatográfica. A derivatização melhora seu desempenho consideravelmente e pode fornecer uma melhor definição entre compostos com as propriedades similares (GERPEN et al., 2004).

Os perfis cromatográficos foram obtidos num cromatógrafo a gás com detecção por ionização de chama (CG-FID) VARIAN 3800 com injetor split/splitless (com divisão/sem divisão de fluxo), coluna de 5% fenil e 95% poldimetilsiloxano, com dimensões de 30,0m x 0,25mm x 0,25 μ m.

3.2.6 Estudo Térmico

As curvas termogravimétricas (TG) e calorimétricas (DSC) foram obtidas simultaneamente em Analisador Térmico TA Instruments SDT 2960, através do método não isotérmico de análise, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de ar e nitrogênio com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ no intervalo de temperatura de $28 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. As massas de $10\text{ mg} \pm 0,5\text{ mg}$, utilizando cadinho de alumina. As curvas TG/DSC das amostras foram obtidas para verificar o comportamento térmico e oxidativo.

3.2.7 Degradação térmica e oxidativa

No estudo da degradação térmica e oxidativa do biodiesel de mamona, um volume de 350 mL de biodiesel foi aquecido a 150 e $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, com fluxo de ar de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em um sistema similar à destilação (ver Figura 3.2). Em um processo de aquecimento contínuo foram retiradas alíquotas após tempos que variaram de $1, 12, 24,$ e 48 horas. A caracterização foi realizada antes e após a degradação através da termogravimetria.

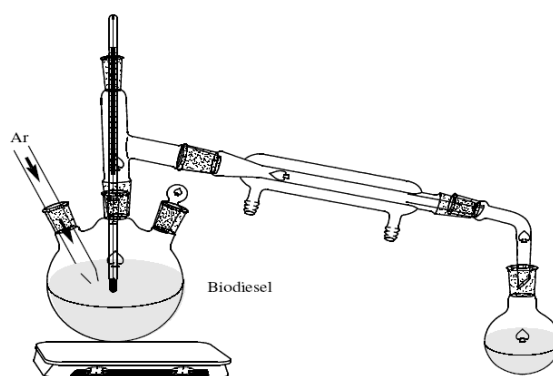


Figura 3.2: Sistema utilizado no processo de degradação do biodiesel de mamona

3.2.8 Estudo Reológico

No estudo reológico foram utilizadas amostras de óleo, biodiesel de mamona e diesel tipo D. As amostras foram avaliadas por medidas de viscosidade usando um Viscosímetro Brookfield LV-DVII, na temperatura de 25°C, em diferentes taxas de cisalhamento.

A viscosidade foi determinada medindo-se a resistência ao escoamento. A tensão de cisalhamento (τ) é proporcional à taxa de cisalhamento ($d\gamma/dt$), ou seja:

$$\tau = \eta d\gamma/dt \quad (\text{Eq. 3.7})$$

A constante de proporcionalidade, η , é denominada de coeficiente de viscosidade. Um fluido é dito Newtoniano, se a viscosidade independe da taxa de cisalhamento, e considerado pseudoplástico ou dilatante, conforme a viscosidade decresce ou cresce com o aumento desta, respectivamente (LUCENA et al., 2003).

Tanto as amostras não degradadas como as degradadas a 150 e 210 °C, cujas alíquotas foram retiradas após diferentes tempos de aquecimento (1, 12, 24 e 48 horas), foram avaliadas por medidas de viscosidade, usando um viscosímetro Brookfield LV-DVII, na temperatura de 25°C, usando um adaptador para amostras pequenas, acoplado a um controlador de temperatura.

3.2.9 Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado pelo método proposto por Vyazovkin que trata de um método integral de análise cinética com múltiplas taxas de aquecimento para calcular a cinética de reações simples e complexas em função de várias variáveis. As análises termogravimétricas (TG/DTG) das amostras foram realizadas em uma termobalança da Mettler Toledo TGA/SDTA 851, nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹, na faixa de temperatura ambiente até 900 °C, utilizando atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 125 mL min⁻¹. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de 900 µL e uma massa de aproximadamente 80 mg das amostras.

4.0 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da síntese do biodiesel, da caracterização do óleo de mamona, biodiesel e misturas (biodiesel + óleo diesel) através da determinação de parâmetros físico-químicos e técnicas analíticas como: teor de umidade, índice de acidez, densidade, índice de cetano, ponto de fulgor, destilação, enxofre, glicerina livre, glicerina total, infravermelho, cromatografia, RMN – ^1H , análise térmica e reologia.

4.1 Caracterização físico-química

4.1.1 Caracterização do óleo de mamona

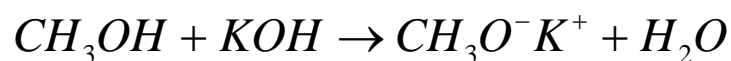
Para que a reação de transesterificação seja satisfatória e apresente bom rendimento quanto aos ésteres o óleo de mamona tem que apresentar alguns parâmetros que são controlados como o índice de acidez com valores menores que 2 mg KOH/g de óleo e teor de umidade abaixo de 0,5 %. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros físico-químicos realizados no óleo de mamona.

Tabela 4.1: Parâmetros físico-químicos do óleo de mamona

Parâmetros	Óleo de mamona
Teor de umidade (%)	0,06
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,84
Ácidos graxos livres (%)	0,22
Índice de saponificação (mg KOH/g)	182,3

4.2 Obtenção do biodiesel através da rota metílica

Na síntese do biodiesel foram utilizadas 20,0 g de metanol, os quais foram pesados e adicionados a 1,0 g de hidróxido de potássio formando o metóxido de potássio segundo a reação abaixo:



Em seguida, o metóxido de potássio foi acrescentado a 100,0 g do óleo de mamona em um balão de fundo chato. O balão foi fechado e deixado sob agitação magnética por 30 minutos (Fig. 4.1).



Figura 4.1: Processo de agitação do metóxido de sódio com o óleo de mamona

Depois, a mistura foi adicionada a um funil de separação e depois de 20 minutos a separação das fases já era visível. A fase mais densa e escura era a glicerina e a fase mais clara e menos densa, rica em ésteres metílicos, era o biodiesel (Fig. 4.2).



Figura 4.2: Separação das fases

A purificação do biodiesel foi necessária para remover quaisquer traços restantes de saponificação, sais de ácidos graxos, glicerina ou hidróxido de potássio. Este processo foi realizado através da lavagem do biodiesel com HCl 0,1 M e em seguida com água destilada (Fig. 4.3).



Figura 4.3: Lavagem do biodiesel

Em seguida, o biodiesel foi seco em estufa (100°C por 1 hora) para que fosse evaporado álcool ou umidade restante. Depois, sulfato de sódio anidro foi adicionado para garantir a ausência de umidade. Após esta etapa o biodiesel estava puro e apresentou um rendimento de 91% (Fig. 4.4).



Figura 4.4: Biodiesel puro

4.2.1 Caracterização do biodiesel de óleo de mamona

Como está apresentado na Tabela 4.2 o biodiesel se enquadra dentro das normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis segundo a sua Resolução n° 42.

Tabela 4.2 Caracterização do biodiesel do óleo de mamona

Parâmetros	Biodiesel	(ANP Res. 42)
Massa Específica a 20°C (g/cm ³)	0,92	Anotar
Ponto de Fulgor, min. (°C)	180	100
Enxofre Total (% massa)	0,001	Anotar
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,55	0,80
Glicerina Livre, max. (%)	0,007	0,02
Glicerina Total, max. (%)	0,30	0,38
Teor de Umidade (%)	0,043	0,05

O ponto de fulgor apresentado, valor maior que 100°C, mostra que o biodiesel pode ser transportado, armazenado e manuseado com segurança. O

baixo teor de enxofre confirma o apelo ambiental existente ao uso do biodiesel para diminuição dos gases sulfurados emitidos pelos combustíveis derivados do petróleo. Já o índice de acidez e os teores de glicerina, com valores também baixos, mostram uma boa eficiência na reação de transesterificação. A destilação não foi realizada, pois não pode ser obtida em destilador atmosférico.

4.2.2 Caracterização das misturas biodiesel + diesel fóssil

As misturas biodiesel/diesel fóssil foram preparadas nas proporções B2, B5, B10, B15, B20 e B25. A Tabela 4.3 apresenta a caracterização destas misturas juntamente com a caracterização do diesel e as especificações da Portaria 310/2001 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Tabela 4.3 Caracterização das misturas biodiesel/diesel fóssil

Parâmetros	B2	B5	B10	B15	B20	B25	Diesel	Diesel Tipo D	
Enxofre Total, %massa, máx.	0,160	0,140	0,139	0,135	0,112	0,097	0,165	0,200	
Destilação (°C)	50% Recuperado	293,6	299,9	321,7	303,5	306,0	308,7	292,1	245,0–310,0
	85% Recuperado	356,8	355,0	352,3	347,7	345,1	341,8	362,2	360,0
Massa Específica a 20°C g/cm ³	0,841	0,843	0,847	0,851	0,860	0,863	0,840	0,820–0,865	
Índice de cetano, mín.	54,5	53,4	52,2	51,8	48,8	47,4	54,5	45,0	
Ponto de Fulgor °C, mín.	42,5	43,0	44,5	46,0	54,0	56,9	41,0	38,0	

De acordo com os resultados apresentados na tabela acima percebe-se um decréscimo no teor de enxofre à medida que a concentração do biodiesel aumenta na mistura. Este é um fato bastante relevante já que contribuirá para a diminuição de poluentes sulfurados liberados pelos veículos. Já a massa

específica, ao contrário do teor de enxofre, aumenta de acordo com o acréscimo do biodiesel nas misturas. Este fato justifica-se pelo aumento da viscosidade, mas não compromete o funcionamento do motor do ciclo diesel, pois os resultados são próximos aos do diesel fóssil e também estão dentro dos valores permitidos pela portaria 310/2001 da ANP.

O índice de cetano avalia a qualidade da ignição do combustível diesel em motor de combustão interna e é comparável ao número de octano da gasolina, por exemplo. Como mostrado na Tabela 4.3 o índice de cetano sofre diminuição à medida que os valores de concentração do biodiesel aumentam nas misturas, mas não ultrapassa os valores da legislação. Já o ponto de fulgor sofre aumento de acordo com o aumento da fração do biodiesel no diesel, representando assim a confiabilidade quanto ao transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel.

Diante dos resultados apresentados pode-se afirmar que as misturas B2, B5, B10, B15, B20, B25 e o diesel estão dentro dos limites especificados pela portaria 310/2001 da ANP.

Observou-se que a mistura B25 é a mais efetiva, pois diminui mais o teor de enxofre, além dos outros parâmetros apresentarem valores próximos ao diesel.

4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para investigar os grupos funcionais característicos do biodiesel.

O espectro infravermelho do biodiesel de mamona (Figura 4.5) apresentou as bandas de absorção características: uma banda forte a 1.741 cm^{-1} referente ao estiramento C=O do éster e uma banda média a 1.175 cm^{-1} referente a deformação C-O.

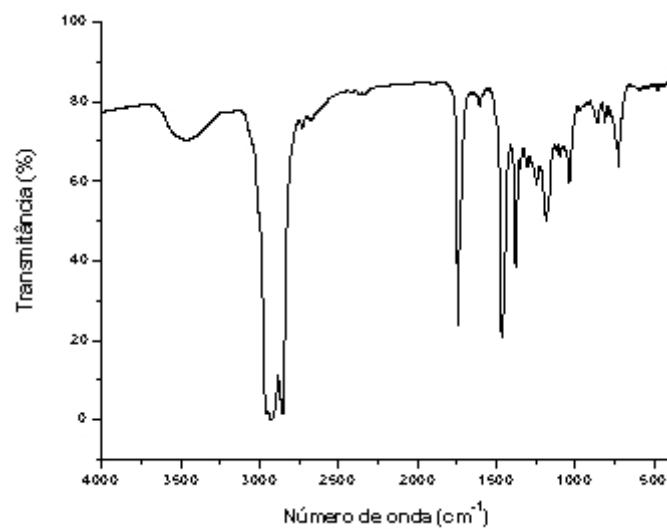


Fig 4.5: Espectro infravermelho do biodiesel de mamona

O espectro infravermelho do diesel (Fig. 4.6) contém as bandas características de hidrocarbonetos alifáticos.

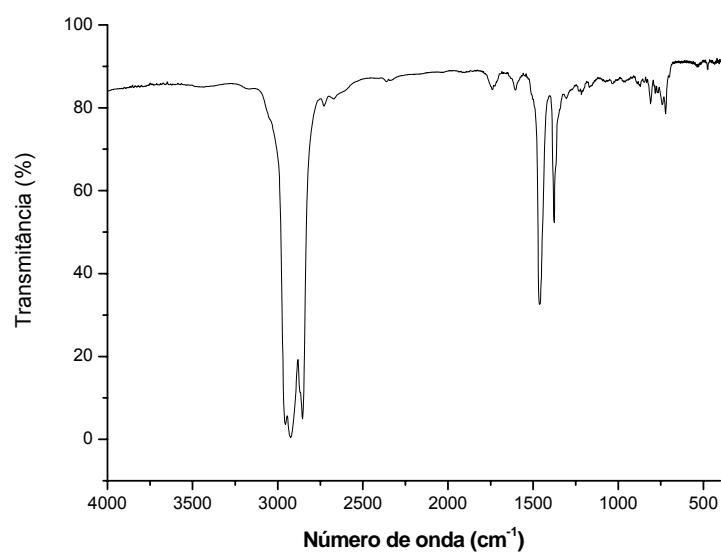


Figura 4.6: Espectro infravermelho do óleo diesel

A principal absorção no infravermelho de ésteres de óleos vegetais que os diferenciam do diesel é a deformação axial de C=O de éster.

4.4 Ressonância Magnética de Prótons (RMN – ^1H)

Nos espectros de RMN- ^1H os glicerídeos apresentam as seguintes absorções:

- * H de CH_3 0,8 a 0,9 ppm;
- * H de CH_2 1,2 a 1,4 ppm;
- * H de CH_2 β 1,6 a 1,7 ppm;
- * H de CH_2 α (ligado à carbonila) 2,2 a 2,3 ppm;
- * H de CH_2 ligado a carbonos insaturados (bis alílico) 2,7 a 2,8 ppm;
- * H de CH_2 do glicerol ligado a oxigênio de éster 4,0 a 4,3 ppm;
- * H de CH central do glicerol 5,25 ppm;
- * H de CH insaturado 5,3 a 5,4 ppm.

Os espectros de RMN – ^1H dos ésteres monoalquílicos devem apresentar praticamente as mesmas absorções. Apenas duas absorções características são alteradas em relação ao glicerídeo de origem: em 4,0 a 4,3 ppm não se verifica a banda de H de CH_2 do glicerol ligado a oxigênio de éster, pois esta é deslocada para próximo de 3,7 ppm e a absorção próxima de 5,25 ppm do hidrogênio do carbono central do glicerol não existe no éster.

A Figura 4.7 apresenta o espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons do biodiesel de mamona obtido pela rota metílica. Nele observa-se um singlete em 3,6 ppm. Este singlete pertence aos hidrogênios correspondentes ao grupo éster $\text{RCOO}-\text{CH}_3$ e sugere que a reação de transesterificação dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos foi completa.

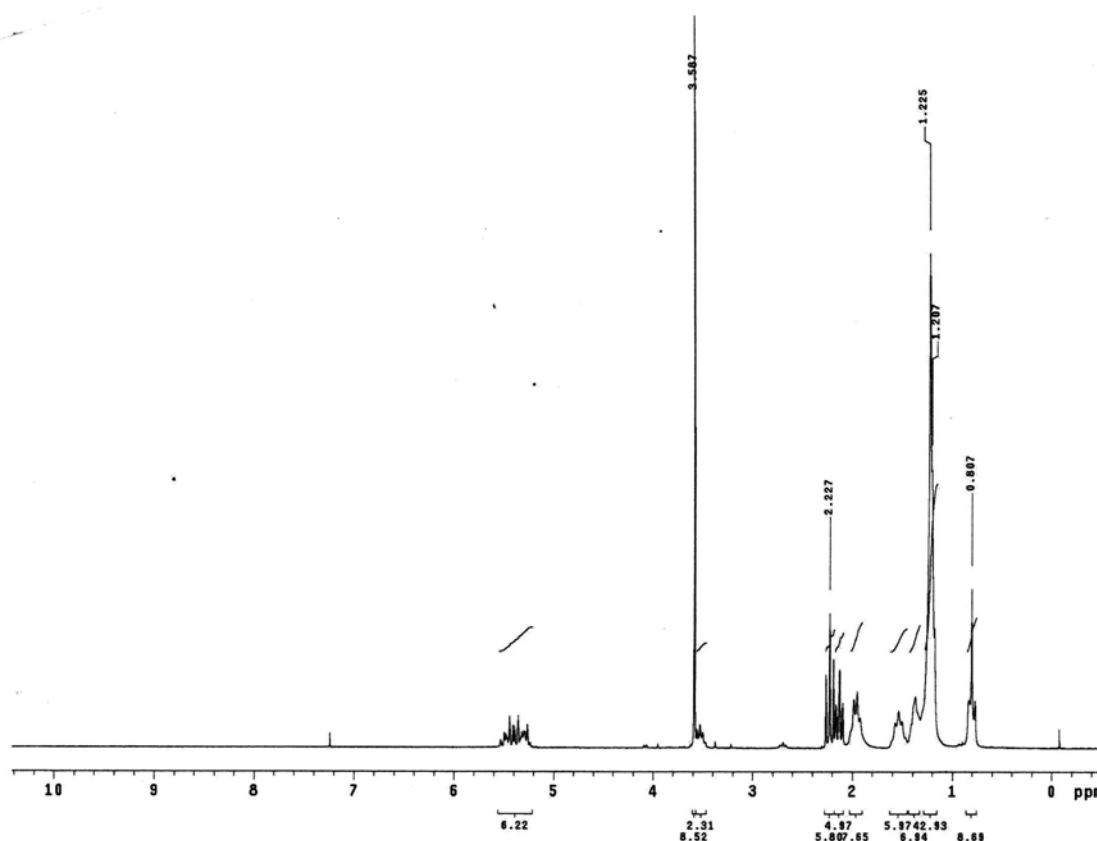


Figura 4.7: Espectro de RMN – ^1H do biodiesel de mamona

Os espectros de RMN – ^1H dos ésteres apresentaram deslocamentos de 5,26 ppm que são referentes ao hidrogênio do carbono central da parte glicérica. Podem-se visualizar, na maioria dos espectros, picos nessa região, mas são referentes aos hidrogênios de carbonos insaturados. Os deslocamentos na região de 4,5 ppm foram deslocados para próximo de 4,0 ppm na forma de singlete nos biodieseis metílicos.

Sendo assim, tanto os espectros de infravermelho como os de RMN – ^1H não são conclusivos, pois óleo e o biodiesel apresentam características parecidas, sendo confirmada a formação do biodiesel através da cromatografia.

4.5 Cromatografia em fase gasosa

Na Tabela 4.4 verifica-se a composição de ácidos graxos do óleo de mamona, que apresenta como principal componente o ácido graxo ricinoléico.

Tabela 4.4: Composição de ácidos graxos do óleo de mamona

Ácidos graxos	%
Hexadecanóico	3,47
Estearíco + Oléico	22,60
Linoléico	2,24
Linolênico	0,11
Ricinoléico	68,13
Outros	2,30
Total	98,85

O biodiesel obtido foi analisado através da cromatografia em fase gasosa, para assim verificar a conversão em ésteres metílicos, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.5, que indicaram maior teor do ricinoleato de metila.

Tabela 4.5: Percentual de ésteres no biodiesel de mamona.

Ésteres de ácidos graxos	%
Hexadecanoato	2,88
Estereato + Oleato	20,12
Linoleato	1,86
Linolenato	0,09
Ricinoleato	67,96
Outros	4,15
Total	97,06

A conversão de 97,06% de éster metílico de óleo para o biodiesel obtido, confirma a eficiência da conversão dos ácidos graxos em ésteres pelo procedimento adotado. A cromatografia é uma técnica bastante eficiente para avaliar se a conversão em ésteres foi completa. Desta forma, o biodiesel está

de acordo com a Norma Européia EN 1403 que exige teor de ésteres acima de 96,5 %.

Os teores de metanol e glicerina livre foram determinados para indicar o percentual de impurezas identificadas no biodiesel de mamona metílico.

Tabela 4.6: Teor de impurezas no biodiesel

Impurezas	Teor (%)
Metanol	0,45
Glicerina livre	0,02

Os teores de metanol e glicerina livre estão de acordo com as normas da ANP que são respectivamente 0,5 % e 0,02 %.

A glicerina livre indica a eficiência da separação da glicerina e implica em reações de desidratação durante a combustão podendo acarretar depósitos de carbono no motor.

4.6 Comportamento Térmico e Oxidativo

Para verificar a estabilidade térmica e oxidativa das amostras estudamos o comportamento térmico e oxidativo em função da atmosfera do forno. As amostras foram aquecidas variando-se a atmosfera de ar sintético e nitrogênio.

A alteração da atmosfera do forno modificou o perfil termogravimétrico indicando menor estabilidade e maior quantidade de etapas de decomposição na atmosfera oxidante (Figuras 4.8, 4.9 4.10 e 4.11), como também nas curvas calorimétricas que ainda apresentaram inversão nas transições, pois na atmosfera inerte de nitrogênio as transições foram endotérmicas e na atmosfera de ar sintético as transições foram exotérmicas (Figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15).

A curva TG do óleo de mamona em atmosfera de nitrogênio apresentou uma etapa de perda de massa no intervalo de 304 – 484 °C com perda de massa 97% (Figura 4.8).

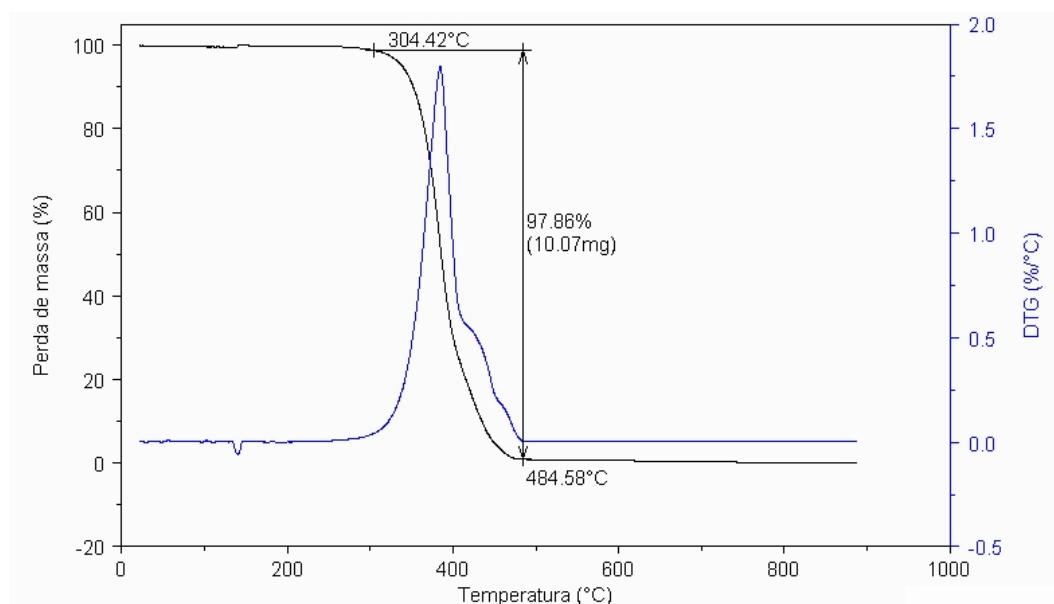


Figura 4.8: Curvas TG/DTG do óleo de mamona em atmosfera de nitrogênio

A curva TG do óleo de mamona em atmosfera de ar sintético apresentou três etapas de perda de massa, as quais são consecutivas e foram atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triacilglicerídeos (principalmente do ácido graxo ricinoléico, que é o principal constituinte do óleo de mamona), nas temperaturas de 221-395 °C, 395-482 °C e 482-573 °C com perdas de massa respectivas de 56, 31e 12% (Figura 4.9).

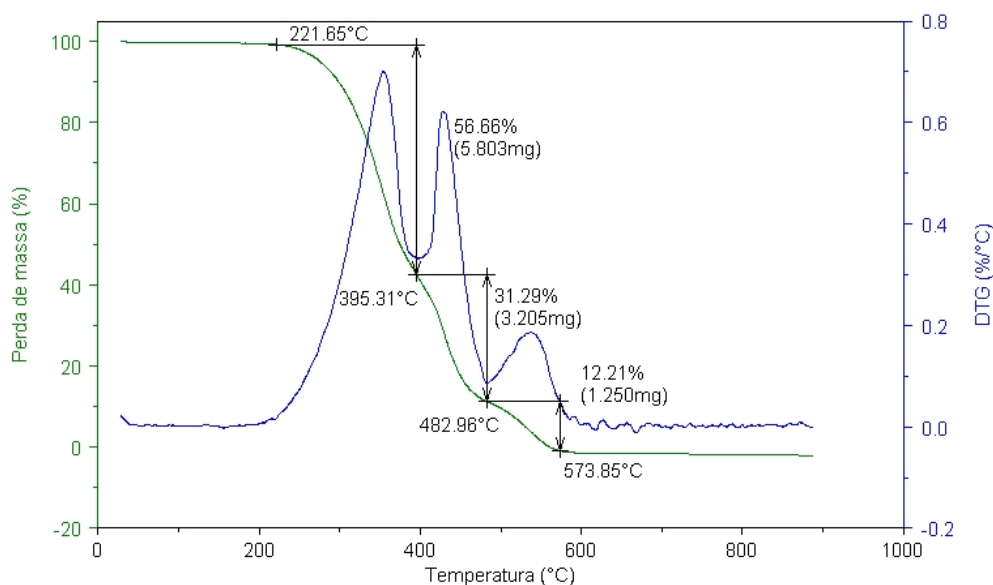


Figura 4.9: Curvas TG/DTG do óleo de mamona em atmosfera de ar

A curva TG do biodiesel de mamona em atmosfera de nitrogênio apresentou uma etapa de perda de massa no intervalo de 177-345 °C com perda de massa 95% (Figura 4.10).

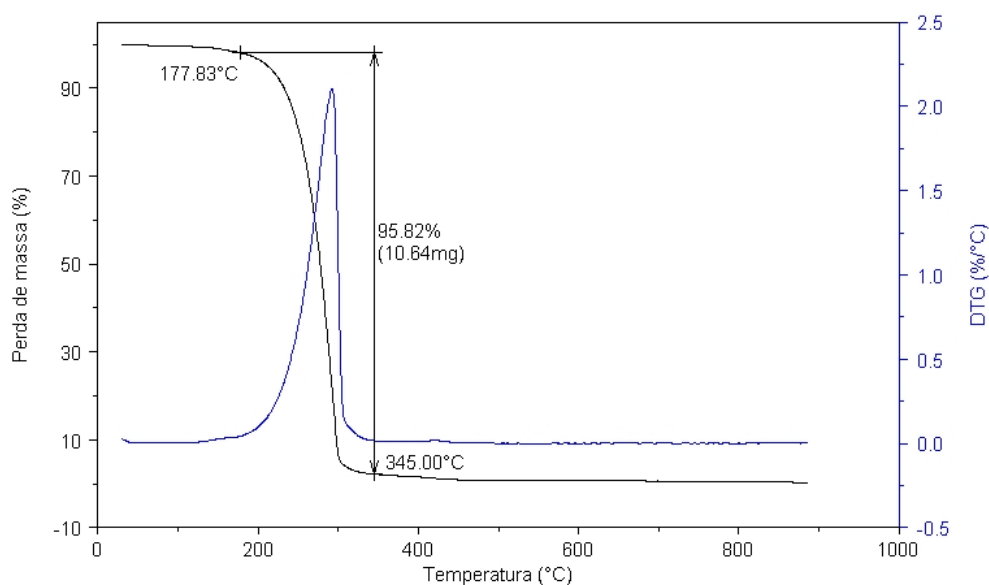


Figura 4.10: Curvas TG/DTG do biodiesel de mamona em atmosfera de nitrogênio

A curva TG do biodiesel de mamona em atmosfera de ar sintético apresentou duas etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos (principalmente do ricinoleato de metila) nas temperaturas de 151-297 °C e 297-382 °C com perdas de massa respectivas de 93 e 4% (Figura 4.11).

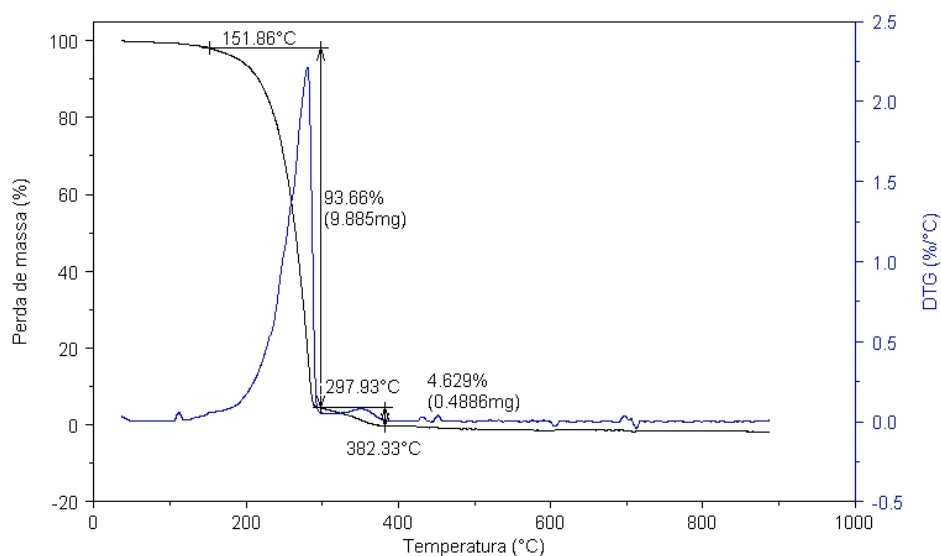


Figura 4.11: Curvas TG/DTG do biodiesel de mamona em atmosfera de ar

A curva DSC do óleo de mamona em atmosfera de nitrogênio apresentou duas transições endotérmicas, atribuídas ao processo de volatilização e/ou pirólise dos triacilglicerídeos na temperatura de pico de 383 e 433 °C apresentando entalpias de 169 e 17 J/g (Figura 4.12).

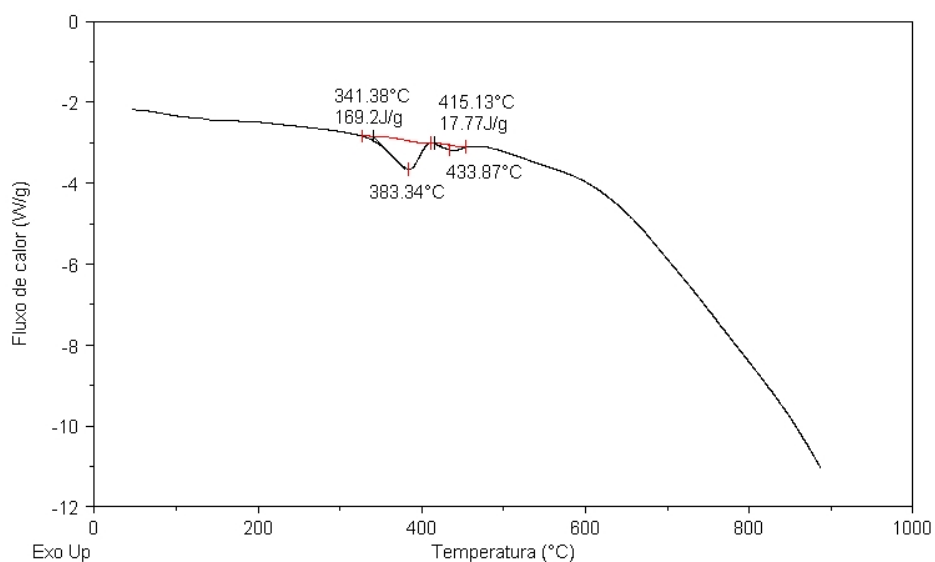


Figura 4.12: Curva DSC do óleo de mamona em atmosfera de nitrogênio

A curva DSC do óleo de mamona em atmosfera de ar apresentou três transições exotérmicas, atribuídas ao processo de volatilização e/ou combustão dos triacilglicerídeos nas temperaturas de pico de 347, 434 e 541 °C apresentando entalpias de combustão respectivas de 2041, 66 e 1314 J/g (Figura 4.13).

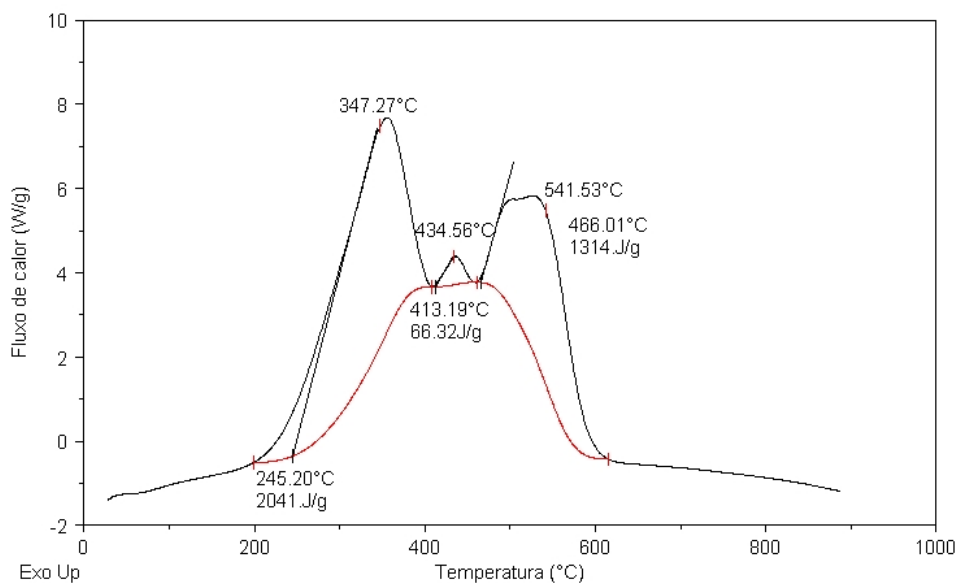


Figura 4.13: Curva DSC do óleo de mamona em atmosfera de ar

A curva DSC do biodiesel de mamona em atmosfera de nitrogênio apresentou uma transição endotérmica, atribuída ao processo de volatilização e/ou pirólise dos triacilglicerídeos na temperatura de pico de 284 °C apresentando entalpia de 211 J/g (Figura 4.14).

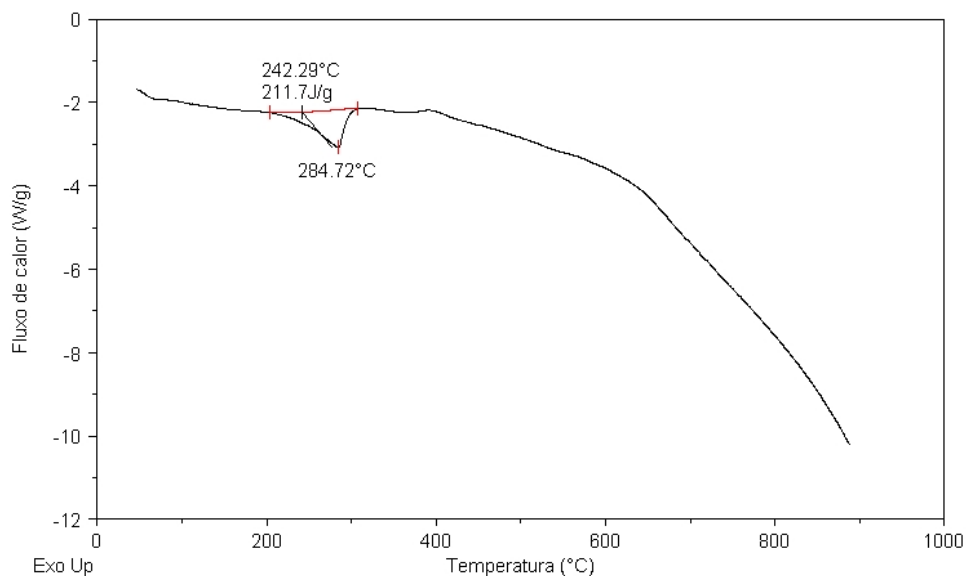


Figura 4.14: Curva DSC do biodiesel de mamona em atmosfera de nitrogênio

A curva DSC do biodiesel de mamona em atmosfera de ar apresentou três transições exotérmicas atribuídas ao processo de volatilização e/ou combustão dos ésteres metílicos nas temperaturas de pico de 200, 331 e 443 °C apresentando entalpias de combustão respectivas de 17, 249 e 117 J/g (Figura 4.15).

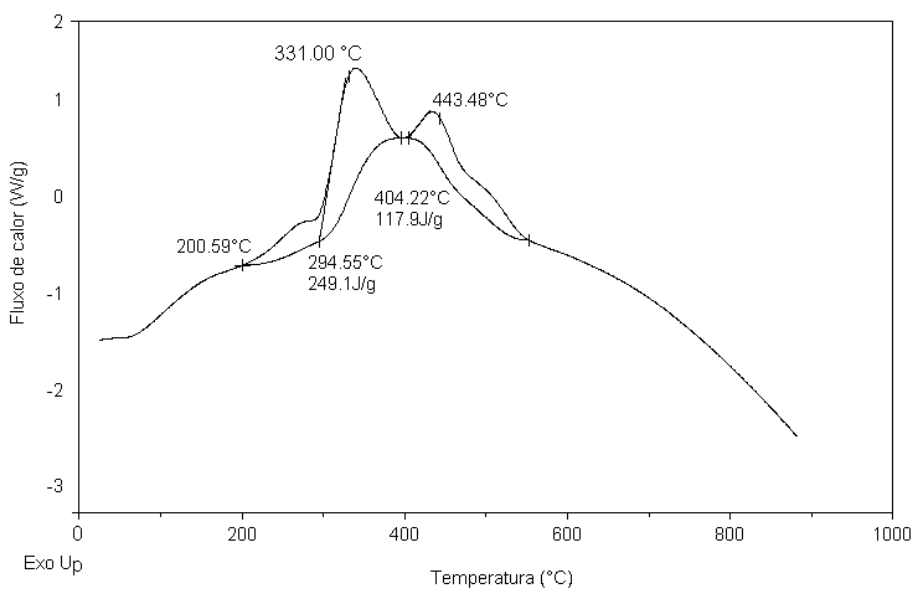


Figura 4.15: Curva DSC do biodiesel de mamona em atmosfera de ar

4.7 Degradação Térmica e Oxidativa

As amostras de biodiesel degradadas a 150°C (Figura 4.16) e 210°C (Figura 4.17) por 1 h apresentaram o mesmo número de etapas de decomposição térmica do biodiesel não degradado, sendo que com o aumento do tempo de degradação ocorreu mudança no perfil termogravimétrico aumentando o número de etapas de decomposição térmica, sugerindo assim a formação de compostos intermediários (Tabelas 4.7 e 4.8). No tempo de degradação de 48 horas o número de etapas diminuiu, provavelmente os compostos formados se decompõem em maiores tempos de degradação.

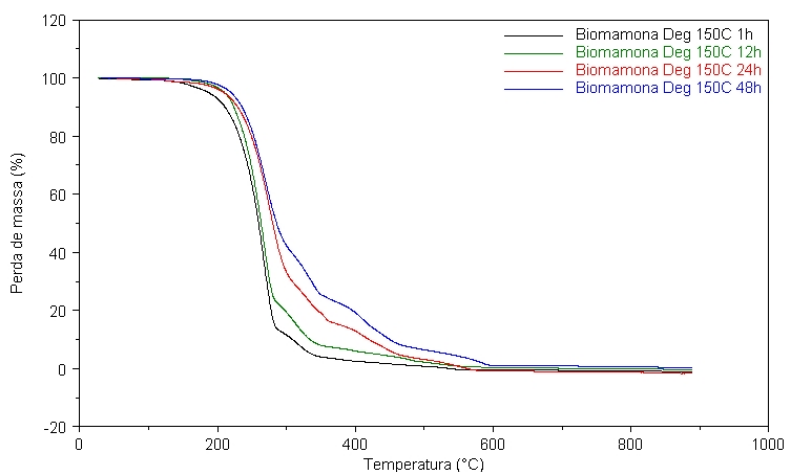


Figura 4.16: Curvas TG do biodiesel de mamona degradado a 150°C

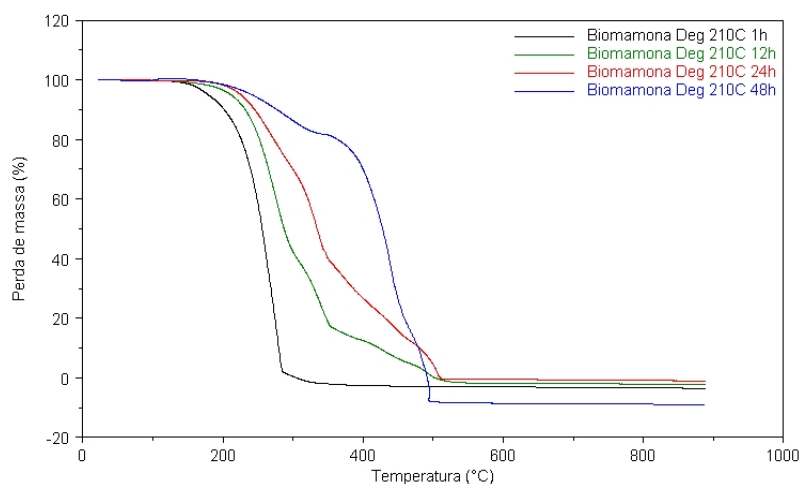


Figura 4.17: Curvas TG do biodiesel de mamona degradado a 210°C

Nas amostras degradadas a 150 e 210°C por 1, 12 e 24 horas com o aumento do tempo de degradação as perdas de massa da 1ª etapa de decomposição diminuem e as perdas de massa da 2ª etapa de decomposição aumentam (Tabelas 4.7 e 4.8), sugerindo a formação de compostos de maior peso molecular, que se decompõem em temperaturas mais altas.

Tabela 4.7: Etapas de decomposição térmica do biodiesel degradado a 150°C

Amostras	Etapas	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Degradada 1h	1	114-292	86,6
	2	292-363	9,1
Degradada 12h	1	143-292	78,1
	2	292-359	13,6
	3	359-566	6,9
Degradada 24h	1	157-312	69,9
	2	312-346	14,4
	3	346-368	4,3
	4	375-471	5,8
	5	471-588	5,2
Degradada 48h	1	148-309	60,0
	2	309-366	16,0
	3	366-472	17,1
	4	472-612	6,6

Tabela 4.8: Etapas de decomposição térmica do biodiesel degradado a 210°C

Amostras	Etapas	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Degradada 1h	1	136-293	98,5
	2	293-370	3,1
Degradada 12h	1	165-310	60,3
	2	310-390	25,2
	3	390-465	8,2
	4	465-557	6,8
Degradada 24h	1	175-289	26,2
	2	289-356	34,8
	3	356-414	14,8
	4	414-467	11,2
	5	467-528	12,8
Degradada 48h	1	166-342	18,1
	2	342-461	63,1
	3	461-517	26,9

As amostras degradadas a 150 °C por 1 h apresentaram o mesmo número de transições exotérmicas do biodiesel não degradado, sendo que com o aumento do tempo de degradação ocorreu mudança no perfil calorimétrico aumentando o número de transições a 24 horas de degradação, sugerindo assim a formação de compostos intermediários (Tabelas 4.9 e 4.10). No tempo de degradação de 48 horas o número de transições diminuiu, provavelmente os compostos formados se decompõe em maiores tempos de degradação.

Nas curvas calorimétricas das amostras degradadas a 150 e 210°C o aumento do tempo de degradação provocou deslocamento nas temperaturas de pico das transições exotérmicas atribuídas à decomposição.

Tabela 4.9: Transições entálpicas do biodiesel degradado a 150 °C

Dados DSC	Degradada	Degradada	Degradada	Degradada
	1h	12h	24h	48h
Temp. pico (°C)	328	326	315	339
Entalpia (J/g)	960	1302	251	847
Temp. pico (°C)	387	398	360	408
Entalpia (J/g)	49	48	77	131
Temp. pico (°C)	495	480	405	455
Entalpia (J/g)	31	199	30	129
Temp. pico (°C)	548	568	463	587
Entalpia (J/g)	165	110	88	953
Temp. pico (°C)			561	
Entalpia (J/g)			731	

Tabela 4.10: Transições entálpicas do biodiesel degradado a 210 °C

Dados DSC	Degradada	Degradada	Degradada	Degradada
	1h	12h	24h	48h
Temp. pico (°C)	230	349	340	317
Entalpia (J/g)	79	751	558	105
Temp. pico (°C)	307	492	427	494
Entalpia (J/g)	188	2111	214	7348
Temp. pico (°C)			503	
Entalpia (J/g)			2897	

De acordo com os dados termogravimétricos o biodiesel não degradado foi estável termicamente até 150 °C. O biodiesel não degradado é mais estável do que as amostras degradadas a 150 e 210 °C no tempo de degradação de 1h.

Comparando os tempos de degradação 1, 12 e 24 horas verificou-se que com o aumento do tempo de degradação as temperaturas iniciais de decomposição aumentam e no tempo de 48 horas a temperatura inicial de decomposição diminui, atribuído a formação de compostos intermediários que se decompõe em maiores tempos de degradação.

Comparando-se as temperaturas de degradação verificou-se que a 150 °C as temperaturas iniciais de decomposição são menores do que em 210°C, sugerindo que no processo de degradação a 210°C ocorre a formação de compostos de maior peso molecular, que se decompõem em temperaturas mais altas.

4.8 Estudo reológico

O comportamento reológico é um dos fatores importantes no estudo de produtos acabados. Uma vez que a reologia é uma propriedade física que estuda a viscosidade, plasticidade, elasticidade e o escoamento da matéria, ou seja, constitui-se em um estudo das mudanças na forma e no fluxo de um material, englobando todas estas variantes. Os fluidos reais, líquidos e gases, apresentam uma certa resistência ao escoamento ou deformação, resultante da viscosidade ou “viscosidade aparente” do material. Para os gases, a viscosidade está relacionada com a transferência de impulso devido à agitação molecular. A viscosidade dos líquidos relaciona-se mais com as forças de coesão entre as moléculas. Os fluidos sofrem transformações irreversíveis.

A viscosidade é definida matematicamente como:

$$\text{Viscosidade} = \frac{\text{Tensão de cisalhamento (dina / cm}^2\text{)}}{\text{Taxa de cisalhamento (s}^{-1}\text{)}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde a tensão de cisalhamento é a quantidade de força aplicada em uma determinada área do fluido e a taxa de cisalhamento é o gradiente de velocidade de cisalhamento por uma determinada distância.

O comportamento de escoamento pode ser:

a) Newtoniano: é aquele cuja viscosidade é constante, independente da taxa de cisalhamento na qual é medido, numa dada temperatura;

b) Não-Newtonianos: podem ser classificados em dois subgrupos, independentes do tempo e dependentes do tempo. Os independentes do tempo podem ser: pseudoplásticos – a viscosidade decresce com a taxa de cisalhamento; dilatantes – a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento; plásticos – comporta-se como sólido em condições estáticas ou de repouso e após a aplicação de uma certa força começa a fluir; plástico Bingham – quando o material apresenta forças internas que o impeçam de fluir até atingir a tensão de deformação inicial e em seguida, começa a fluir apresentando um comportamento newtoniano. Os dependentes do tempo são: tixotropia – a viscosidade diminui com o tempo enquanto são submetidos a um constante cisalhamento; reopexia - a viscosidade aumenta com o tempo enquanto são submetidos a um constante cisalhamento.

O óleo de mamona apresentou elevada viscosidade (Figura 4.18).

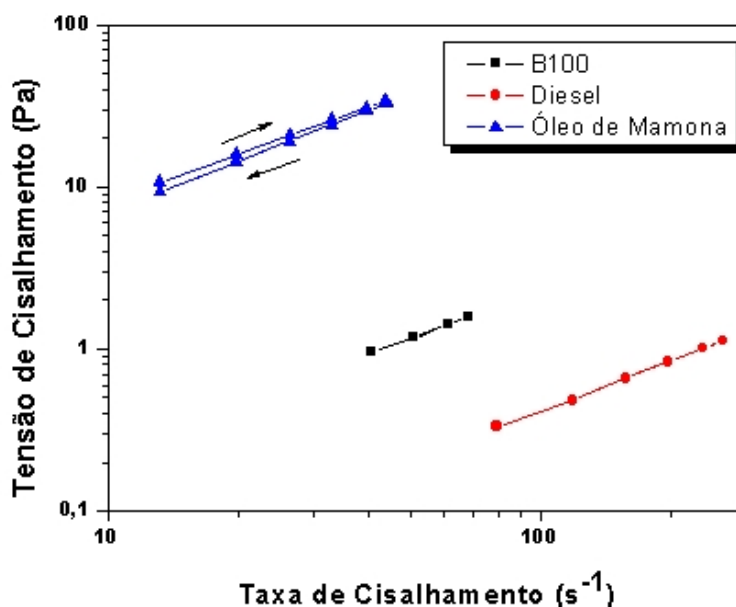


Figura 4.18: Comportamento reológico do óleo de mamona, biodiesel e diesel

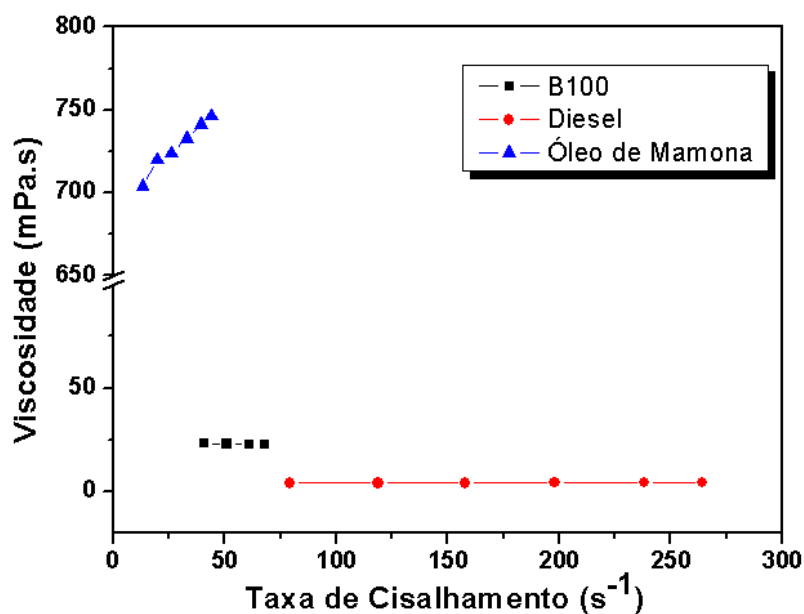


Figura 4.19: Viscosidade versus taxa de cisalhamento do óleo de mamona, biodiesel e diesel

O biodiesel obtido do óleo de mamona (Figura 4.18) apresentou viscosidade menor do que o óleo devido o processo de transesterificação, mas ainda apresenta viscosidade fora dos padrões, quando comparada a do diesel tipo D, no entanto esta distorção foi corrigida através da adição de biodiesel no diesel em diferentes proporções. O diesel apresentou relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento sugerindo comportamento Newtoniano (Fig. 4.19). Verifica-se que a viscosidade para estes líquidos é independente da velocidade de cisalhamento.

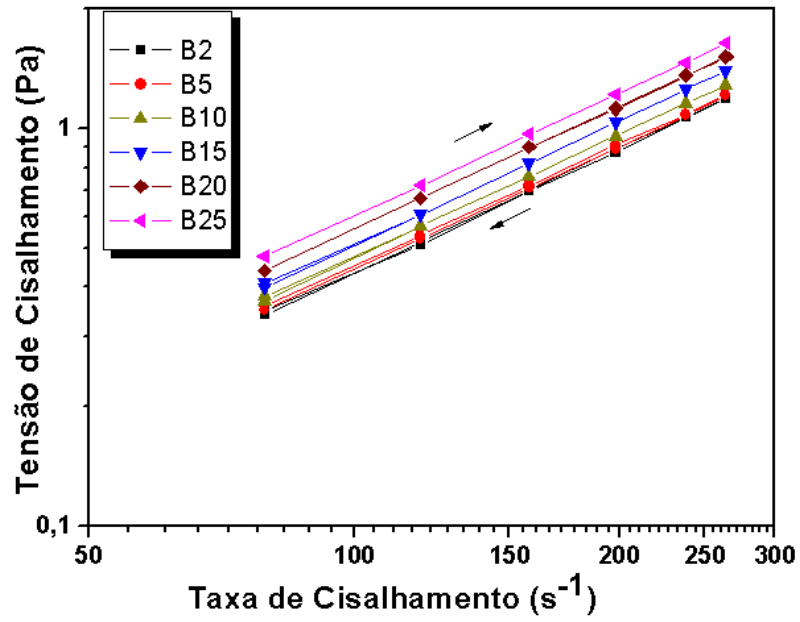


Figura 4.20: Comportamento reológico das misturas biodiesel/diesel.

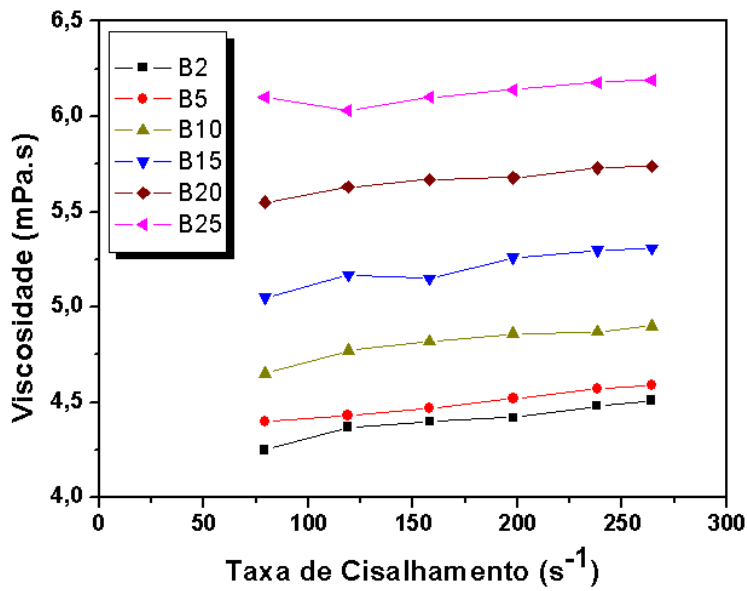


Figura 4.21: Viscosidade versus taxa de cisalhamento das misturas biodiesel/diesel

As misturas biodiesel/diesel (Figura 4.21) apresentaram tixotropia, que aumentou com o aumento da quantidade de biodiesel. Este fenômeno é em geral reversível, retomando o fluido a viscosidade inicial algum tempo após cessar o cisalhamento. Esse comportamento indica a formação de uma rede tridimensional entre as moléculas, quebrada durante o cisalhamento.

Em relação às amostras degradadas a 150° C nos tempos de 1, 12, 24 e 48 horas (Figura 4.21) observou-se que as amostras com tempo de exposição de 1 a 12 horas apresentaram mesmo comportamento reológico e com maior tempo de exposição apresentaram tixotropia, indicando que uma maior degradação é necessária para alterar as propriedades reológicas das amostras.

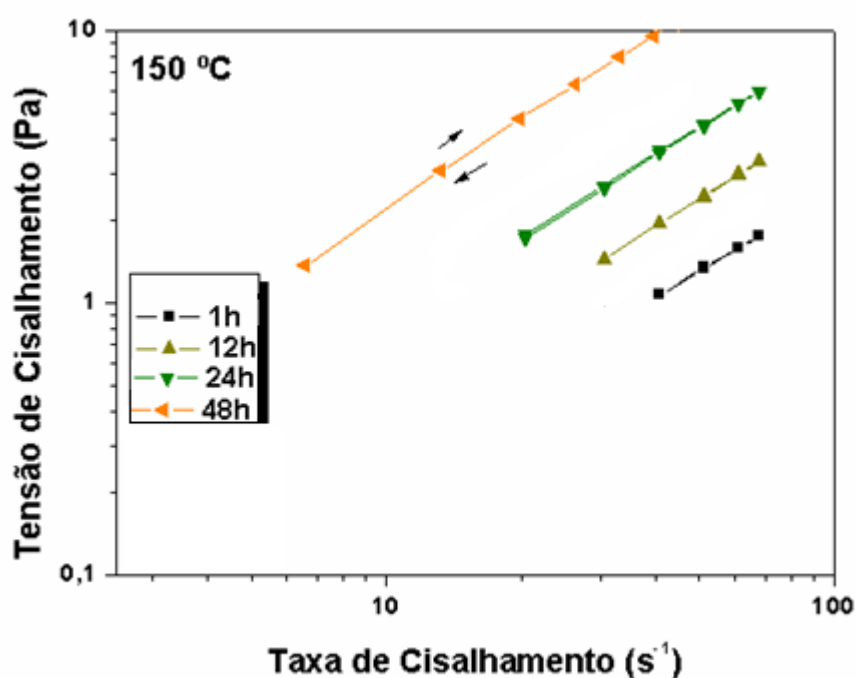


Figura 4.22: Comportamento reológico do biodiesel degradado a 150 °C.

Em relação às amostras degradadas a 210° C nos tempos de 1, 12, 24 e 48 horas (Figura 4.22) observou-se que as amostras de 1 a 12 horas de exposição apresentaram mesmo comportamento reológico, a 24 horas de exposição houve um aumento brusco de viscosidade.

De uma maneira geral, a partir do aumento da viscosidade do biodiesel, pode-se sugerir que compostos de alto peso molecular foram formados durante a degradação através de processos de oxidação.

Nas amostras degradadas a 48 horas não foi possível realizar medida da viscosidade devido seu estado pastoso. Os produtos de alto peso molecular, formados durante a oxidação do biodiesel, conduzem a um aumento prejudicial na viscosidade e em alguns casos, a formação de materiais insolúveis, que ficam depositados no recipiente onde foi realizada a degradação.

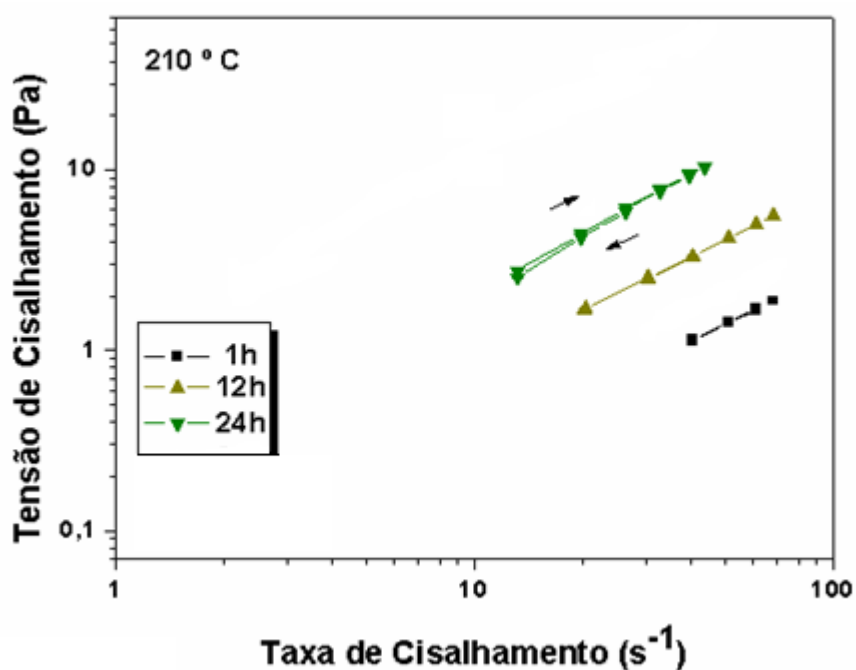


Figura 4.23: Comportamento reológico do biodiesel degradado a 210 °C.

4.9 Estudo cinético pelo Método de Vyazovkin

As energias de ativação para o óleo diesel e suas misturas com o biodiesel de óleo de mamona na faixa de 5 a 95% de conversão estão apresentadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Energias de ativação do biodiesel, diesel e misturas com o diesel mineral

Amostras	Energia de ativação
B100 (biodiesel)	72,9
Diesel	69,0
B2	61,0
B5	56,3
B10	62,9
B15	51,1
B20	
B25	52,5

5.0 Conclusões

- O óleo de mamona mostrou-se apto para a reação de transesterificação e conseqüente obtenção do biodiesel. Este fato foi verificado através de alguns parâmetros físico-químicos realizados;
- O processo utilizado para a obtenção do biodiesel através da rota metílica mostrou-se satisfatório, pois a reação apresentou um rendimento de 91% e todas as caracterizações físico-químicas do biodiesel e das misturas com o óleo diesel mineral se enquadraram dentro das especificações da norma brasileira;
- Os espectros de infravermelho apresentaram as bandas de absorções características da deformação axial C=O de éster em 1741 cm^{-1} e a banda referente ao estiramento de C-O em 1175 cm^{-1} ;
- O RMN – ^1H apresentou o singlete em 3,6 ppm referente aos hidrogênios do grupo éster RCOO-CH_3 sugerindo que a reação para obtenção dos ésteres foi satisfatória;
- A cromatografia comprovou a completa conversão do óleo de mamona em biodiesel, pois apresentou 97,08% de ésteres metílicos, sendo o ricinoleato de metila o principal éster. Esta conversão comprova que o biodiesel está de acordo com a Norma Européia EN 1403 que exige teores de ésteres acima de 96,5%;
- O óleo de mamona manteve-se estável termicamente até 304°C e o biodiesel metílico até 177°C . O biodiesel apresentou uma temperatura inicial de decomposição menor que a do óleo e chegando bem próximo ao do óleo diesel;
- As curvas termogravimétricas das amostras degradadas mostraram que o número de etapas da decomposição aumenta de acordo com o

maior tempo de degradação. Isso sugere a formação de compostos intermediários de alto peso molecular;

- O estudo reológico das amostras degradadas também sugere a formação de compostos de alto peso molecular devido a mudança brusca na viscosidade das amostras que foram degradadas em intervalos de tempo maiores;
- O estudo cinético realizado mostrou que a energia de ativação tem a seguinte ordem: biodiesel do óleo de mamona > diesel > misturas biodiesel/diesel mineral.

6.0 Referências

ALVES, M. O., SOBRINHO, J. N., CARVALHO, J. M. M.; *Possibilidades da mamona como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel no nordeste brasileiro*, Série Documentos do ETENE N°1, Banco do Nordeste do Brasil, Fortaleza, 2004.

A.O.C.S; AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY; Official and Tentative, 3 ed., Chicago, 1985.

ARAUJO, A. S. et al.; *Thermochimica Acta*, 413: 235-240, 2004.

ASKOY, H. A., KARAOSMANOGLU, F., CIVELEKOGLU, H.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65: 936 – 938, 1988.

BERNAL, C., BOLDARINI, A. C., BEVIGLIERI, S. T., CAVALHEIRO, É. T. G.; *Química Nova*, 25 (5): 849 – 855, 2002.

BHADESHIA, H. K. D. H; *Differential Scanning Calorimetry*, University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy.

CONCEIÇÃO, M. M., CANDEIA, R. A., SILVA, F. C., BEZERRA, A. F., FERNANDES, V. J.; GOUVEIA, A. G.; *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, artigo in press, 2003.

CONCEIÇÃO, M. M.; *Estudo da degradação térmica de adoçante com aspartame*, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2004, Tese de doutorado.

CRIADO, J. M.; GONZALES, M.; ORTEGA, A.; REAL, C.; *Journal of Thermal Analysis*, 29 (2): 243, 1984.

DANTAS, H. J.; *Estudo termoanalítico, cinético e reológico do biodiesel derivado do óleo de algodão (Gossypium hisutum)*, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006, Dissertação de mestrado.

DANTAS, M. B.; *Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea Mais L.)*, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006, Dissertação de mestrado.

FEVRE, A.; MURAT, M. J.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 7 (2): 429 – 443, 1975.

FORMO, M. W.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 31: 548 – 559, 1954.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R. O., PRYDE, E. H.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63: 1375 – 1380, 1986.

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (10): 1638 – 1643, 1984.

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H.; *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92 (5): 405 – 416, 2001.

GERPEN, J. G., SHANKS, B., PRUSZCO, R., CLEMENTS, D., KNOTHE, G.; *Biodiesel analytical methods*, National Renewable Energy Laboratory, United States, 2004,

HATAKEYAMA, T., QUINN, F. X.; *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2 ed., John Wiley & Sons, England, 1999.

HOLANDA, A.; *Biodiesel e inclusão social*, 1 ed., Conselho de Altos Estudos – Câmara de Deputados, Brasília, 2004.

HOROWITZ, H. H.; METZGER, R.; *Analytical Chemistry*, 35 (10): 1964, 1963.

IONASHIRO, M., GIOLITO, I.; *Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica*, USP, São Paulo.

KUO, K. K.; *Principles of combustion*, New York, John Wiley&Sons, 809 p.

LEIVA, C. R. M., CRNKOVIC, P. M., SANTOS, A. M.; *Química Nova*, 29(1): 940 – 946, 2006.

LEIVA, C. R. M.; *O emprego da termogravimetria na determinação da energia de ativação no processo de combustão de óleos combustíveis*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, USP, 2005, Dissertação de mestrado.

MA, F.; HANNA, M. A.; *Bioresource Technology*, 70 (1): 1 – 15, 1999.

MATTOS, J. R.; BARRAK, E. R.; IONASHIRO, M.; *Análise Térmica (TG, DSC e DTA)*; USP, São Paulo, 1995.

MEIRELLES, F. S.; *Biodiesel*, Brasília, 2003.

NORRIS, A. C.; POPE, M. I.; SELWOOD, M.; *Thermochimica Acta*, 41 (3): 357 – 360, 1980.

OZAWA, T., *Bulletin of the Chemistry Society of Japan*, 38 (11): 1881 – 1886, 1965.

PARENTE, E. J. S.; *Biodiesel – Uma aventura num país engraçado*, 1 ed., Tecbio, Fortaleza, 2003.

SESTAK, J.; *Journal of Thermal Analysis*, 16 (2): 503, 1979.

SRIVASTAVA, A., PRASAD, R.; *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 4 (2): 111 – 113, 2000.

TANAKA, H., OHSHIMA, S., NEGITA, H.; *Thermochimica Acta*, 53 (3): 387 – 390, 1982.

VYAZOVKIN, S., GORYACHKO, V.; *Thermochimica Acta*, 194 (3): 221 – 230, 1992.

VYAZOVKIN, S., WIGHT, C. A.; *Annual Review of Physical Chemistry*, 48: 125 – 149, 1997.

WENDLANT, W. W. M.; *Thermal Analysis*, 3 ed., John Wiley & Sons, New York, 1986.

WRIGHT, H. J., SEGUR, J. B., CLARK, H. V., COBURN, S. K., LANGDON, E. E., DUPUIS, R. N.; *Oil Soap*, 21: 145 – 148, 1944.

XIE, W., HUANG, X., LI, H.; *Bioresource Technology*, 98: 936 – 939, 2007.

ZSAKÓ, J.; *Journal Physical Chemistry*, 72 (7): 2406, 1968.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)